

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 996 130**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **12 02617**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/81 (2013.01), A 61 Q 1/02, 5/10**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.10.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 04.04.14 Bulletin 14/14.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COATEX Société par actions simpli-  
fiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SOUZY RENAUD, KENSICHER  
YVES, SUAU JEAN MARC et GUÉRRET OLIVIER.

⑦3 Titulaire(s) : COATEX Société par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : COATEX Société par actions simpli-  
fiée.

⑤4 **POLYMERES (METH) ACRYLIQUES DANS DES COMPOSITIONS COSMETIQUES POUR LE MAQUILLAGE ET  
LE SOIN DES MATIERES KERATINIQUES.**

⑤7 La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère particulier pour homogénéiser des compositions comportant des pigments minéraux colorants et des polymères filmogènes, ainsi que les compositions cosmétiques contenant un tel copolymère.

FR 2 996 130 - A1



**POLYMERES (METH)ACRYLIQUES DANS DES COMPOSITIONS  
COSMETIQUES POUR LE MAQUILLAGE ET LE SOIN DES MATIERES  
KERATINIQUES**

5 La présente invention concerne le domaine technique de la cosmétique, en particulier le  
domaine des compositions cosmétiques de revêtement des fibres kératiniques. Plus  
précisément, la présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère particulier  
pour homogénéiser des compositions comportant des pigments minéraux colorants et des  
10 polymères filmogènes, ainsi que les compositions cosmétiques contenant un tel  
copolymère.

Les compositions cosmétiques destinées au revêtement des fibres kératiniques dont  
l'objet est généralement le maquillage et/ou le soin, comportent classiquement des  
matières colorantes, par exemple des pigments minéraux. En outre, les compositions  
15 cosmétiques destinées au revêtement des fibres kératiniques qui doivent résister à l'eau,  
à la vapeur d'eau, à l'humidité, au sébum et aux larmes, par exemple des formulations de  
mascaras, comportent généralement un polymère filmogène.

L'homme du métier cherche à contrôler les paramètres rhéologiques, granulométriques,  
20 de stabilité et sensorielles lors de la mise en œuvre, le stockage et la post utilisation des  
compositions cosmétiques et plus particulièrement des compositions de revêtements des  
fibres kératiniques comportant des charges minérales ou organiques, notamment des  
pigments minéraux. Il utilise pour cela des additifs dispersants ou agents dispersants.

25 De tels agents dispersants possèdent la capacité de disperser les pigments minéraux, par  
exemple les pigments d'oxyde métallique, tel que l'oxyde de fer par exemple, dans les  
compositions les contenant. En effet, on utilise classiquement un agent dispersant pour  
éviter la floculation des particules et ainsi la perte des propriétés attendues.  
Concrètement, lorsque l'agent dispersant est introduit dans une formulation cosmétique  
30 comprenant des pigments métalliques, il conduit à une viscosité inférieure à celle de la  
même formulation cosmétique ne contenant pas ledit agent dispersant. On mesure ainsi  
le pouvoir dispersant d'un agent dans une formulation par une mesure de viscosité. Les

agents dispersants permettent en outre la stabilisation des paramètres granulométriques et texturales des compositions. Ils permettent d'homogénéiser lesdites compositions.

5 Il existe quatre grandes catégories d'agents dispersants dans les compositions cosmétiques : les huiles, les tensioactifs, les dispersants naturels et les dispersants de type polymérique.

10 Des additifs de types huiles cosmétiques, par exemple ester, telles que les acides poly(hydroxystéarique), et certain tensioactifs sont par exemple disponibles commercialement pour la dispersion des oxydes de fer dans des formulations cosmétiques pour matières kératiniques. De tels additifs présentent néanmoins l'inconvénient d'impacter négativement l'aspect sensoriel des compositions les contenant et leurs utilisations dans de telles compositions sont par conséquent limitées.

15 Parmi les dispersants naturels ou biosourcés, on peut citer l'utilisation de lignosulfonates et de carbohydrates de type inuline (Abstract of Paper, 244th ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia, August 19-23, 2012 Washington DC) et d'acyl-poly(amino acide) et de poly-glutamate (US 20120076840 et JP 2012001503) et des acides poly(aspartiques). De tels dispersants naturels présentent l'inconvénient de nécessiter une purification afin d'obtenir les masses moléculaires attendues pour une efficacité  
20 optimale en tant qu'agent dispersant dans les compositions cosmétiques.

Un certain nombre de documents de l'art antérieur concernent la dispersion des pigments de charge minérale au moyen d'additifs polymériques.

25 Parmi ceux-ci, on peut citer le document *J. Cosmet. Sci.*, 50, 105-109, 1999 qui concerne de manière générale les additifs pour vernis à ongles à base d'eau et décrit notamment la mise en œuvre de polymères solubles dans l'eau comme épaississants, stabilisants et dispersants pigmentaires. Des exemples de ces additifs sont les homopolymères de l'oxyde d'éthylène, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'alcool  
30 polyvinylique et de divers cellulosiques.

On peut également citer l'article *Tenside Surf. Det.*, 36, 1999 qui concerne un domaine technique différent de celui de la présente invention. Ce document décrit l'influence des

matériaux polymériques et non-polymériques sur la dispersion des particules d'oxyde de fer dans les eaux utilisées dans les procédés industriels (par exemple échangeurs de chaleur, systèmes de distillation). Sont notamment cités les polymères suivants : polymères de l'acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléïque, acrylamide, 2-  
5 acrylamido-2-méthylpropane sulfonate, et copolymères de l'acide acrylique.

Le brevet WO 2009073384 décrit l'utilisation de copolymères acryliques organosililés. Ces copolymères commercialement disponibles ont un impact non négligeable sur les propriétés sensorielles et organoleptiques des formulations cosmétiques.

10

En outre, on constate des problèmes d'incompatibilités dans les compositions cosmétiques incorporant des pigments minéraux colorants du type oxyde métallique tel que les oxydes de fer, comprenant des polymères filmogènes et des agents dispersants de type polymérique. La présence simultanée de deux types de polymères au sein de la  
15 composition cosmétique est susceptible de conduire dans certains cas à des problèmes d'instabilité, tels que le déphasage ou séparation de phase, l'exsudation, le relargage, et le dépôt ou la sédimentation. Cette incompatibilité est d'autant plus importante qu'on augmente les concentrations en pigments et/ou en polymère filmogène (également appelé agent ou additif filmogène) dans ladite composition cosmétique.

20

Un objet de la présente invention est de proposer un additif polymérique qui soit compatible avec les polymères filmogènes utilisés dans les compositions cosmétiques destinées au revêtement des fibres kératiniques résistantes à l'eau, y compris lorsque ces polymères filmogènes sont présents à des concentrations élevées.

25

Un autre objet de la présente invention est de proposer un additif polymérique qui permette une dispersion efficace des pigments minéraux colorants utilisées dans de telles compositions, y compris lorsque ces pigments minéraux colorants sont présents à des concentrations élevées.

30

Un autre objet de la présente invention est de proposer un copolymère qui permette d'homogénéiser les compositions cosmétiques comprenant des polymères filmogènes et

plus de 1% et jusqu'à 20% en poids de pigments minéraux colorants, en particulier d'oxyde métallique tel que les oxydes de fer.

5 Un autre objet de la présente invention est de proposer un copolymère qui facilite la préparation de la composition cosmétique, par exemple en évitant la prise en masse et/ou la floculation.

10 Un autre objet encore de la présente invention est de proposer une composition cosmétique destinée au revêtement des fibres kératiniques qui soit résistante à l'eau et qui présente une excellente stabilité au stockage.

15 Les inventeurs se sont rendus compte de manière surprenante qu'en utilisant un copolymère (méth)acrylique de composition chimique et de masse moléculaire particulières, tous ces objectifs étaient atteints.

20 L'utilisation d'un tel copolymère permet en effet de résoudre les problèmes d'incompatibilités observés avec les polymères filmogènes utilisés dans les compositions cosmétiques du type mascaras résistants à l'eau, et ainsi de permettre à l'homme du métier, lors de la formulation de sa composition cosmétique, de résoudre les problèmes tels que par exemple la prise en masse, la formation d'hétérogénéités irréversibles, la précipitation de pigments lors de l'introduction des différents ingrédients. Un tel copolymère permet ainsi d'homogénéiser les compositions cosmétiques.

25 L'utilisation d'un tel copolymère permet en outre d'obtenir des compositions cosmétiques qui présentent une meilleure stabilité au stockage, tout en conservant les propriétés organoleptiques attendues.

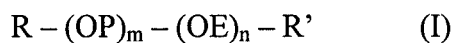
30 La présente invention concerne donc l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble de type peigne présentant un squelette (ou chaîne principale) acide (méth)acrylique et des chaînes latérales polyalkylène glycol pour homogénéiser des compositions cosmétiques comprenant un polymère filmogène et des pigments minéraux colorants, en particulier oxyde métallique, tel que oxyde(s) de fer.

Plus précisément, les chaînes latérales du copolymère selon l'invention comportent à la fois des unités oxyde d'éthylène (OE) et des unités oxyde de propylène (OP), qui peuvent s'enchaîner de manière aléatoire/statistique ou de manière régulière. En outre, le copolymère selon l'invention présente une masse moléculaire particulière comprise entre 20 000 et 250 000 g/mol. Ainsi, le copolymère selon l'invention est nouveau par rapport aux polymères de l'art antérieur, notamment ceux décrits dans les documents FR 2 873 122, FR 2 912 648 et FR 2 934 270.

Egalement, l'utilisation pour homogénéiser les compositions cosmétiques comprenant des pigments minéraux colorants et des polymères filmogènes, ainsi que lesdites compositions cosmétiques selon l'invention sont nouvelles au regard de la demande de brevet non encore publiée et déposée sous le numéro FR 1152530 qui décrit un copolymère de structure peigne utilisé comme agent coiffant dans une formulation cosmétique. Cela est également vrai au regard de la demande de brevet non encore publiée et déposée sous le numéro FR 1153538 qui décrit un copolymère comme agent développeur de la couleur dans une composition cosmétique pour le maquillage.

Ainsi, un objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère (méth)acrylique constitué :

- a) d'au moins un monomère acide (méth)acrylique et
- b) d'au moins un macromonomère de formule (I) :



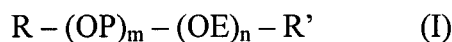
- m et n sont des entiers non nuls et inférieurs à 150,
- OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène, et sont disposés de manière aléatoire ou de manière régulière,
- R désigne une fonction insaturée polymérisable,
- R' représente l'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 20 000 g/mol et 250 000 g/mol, pour homogénéiser une composition cosmétique pour le maquillage

et/ou le soin des matières kératiniques comprenant un polymère filmogène et un pigment minéral colorant.

Un autre objet de la présente invention concerne une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques, comprenant :

- 5 a) de 1 à 30 % en poids de pigment minéral colorant,  
 b) de 0,1 à 30 % en poids d'un polymère filmogène et  
 c) de 0,5 à 8 % en poids d'un copolymère (méth)acrylique peigne constitué :
- 10 c1) d'au moins un monomère acide (méth)acrylique et  
 c2) d'au moins un macromonomère de formule (I) :



- m et n sont deux entiers non nuls et inférieurs à 150,

15 - OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène, et sont disposés de manière aléatoire ou de manière régulière,

- R désigne une fonction insaturée polymérisable,

- R' représente l'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

20 ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 20 000 g/mol et 250 000 g/mol.

25 Par « pigment minéral colorant », on entend des matières issues de minerais ou obtenues par procédé synthétique, éventuellement modifiées chimiquement, qui une fois mélangées et coformulées dans des compositions cosmétiques permettent d'obtenir des produits cosmétiques de couleurs ou de teintes différentes. Le pigment colorant selon l'invention peut être un pigment minéral synthétique.

30 Selon un aspect de la présente invention, le pigment minéral colorant est choisi dans le groupe consistant en les oxydes de fer, les oxydes de chrome, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le noir de carbone et le bleu ferrique.

Selon un autre aspect de la présente invention, le pigment minéral colorant est un oxyde de fer ou un mélange d'oxydes de fer. Les oxydes de fer sont disponibles commercialement ou fabricables à façon.

5 Par « polymère filmogène », on entend un polymère capable de former à lui seul ou en présence de co-additifs, un film continu et qui adhère aux matières kératiniques. Ce film est de préférence cohésif et isolable si nécessaire. Parmi les polymères filmogènes, pourront être cités les polymères synthétiques se présentant sous forme de dispersions ou d'émulsions de ces dits polymères sous forme d'un latex par exemple.

10 Les exemples suivants de polymères filmogènes selon l'invention peuvent être cités :

- Les polycondensats : les polyuréthanes, les polyuréthanes acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyesters, les polyesters-polyuréthanes, les polyurées et leurs mélanges.

- Les polymères obtenus par polymérisation radicalaire : les copolymères acryliques et/ou vinyliques obtenus par (co)polymérisation de monomères à insaturation mono et/ou polyéthyléniques tels que les acryliques, les méthacryliques, les esters acryliques, les styréniques, les vinyliques et les mélanges de ceux-ci. On pourra également citer les copolymères acryliques/silicone tels que les copolymères hybrides.

15 Selon la présente invention, les polymères filmogènes sont différents des copolymères hydrosolubles dispersants objets de la présente invention.

20

Selon la présente invention, par « stabilité au stockage », on entend une composition qui placée dans une étuve à environ 45°C pendant 3 mois se présente sous une forme identique (ou substantiellement identique) à celle obtenue juste après formulation. En particulier, la composition est dite stable au stockage si elle ne présente aucune des instabilités suivantes : déphasage, séparation de phase, crémage, exsudation, relargage, dépôt ou sédimentation.

25

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère selon l'invention pour stabiliser au stockage, tel que défini ci-dessus, une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques comprenant un polymère filmogène et un pigment minéral colorant, ce notamment lorsque le pigment minéral colorant est présent à une teneur comprise entre 1 et 30% en poids par rapport au

30



poids total de la composition, et/ou lorsque le polymère filmogène est présent à une teneur comprise entre 0,1 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Par « matières kératiniques », on entend des cils, des sourcils, des poils et/ou des cheveux dans le cadre de la présente description.

Concernant le copolymère selon l'invention, par « au moins un monomère acide (méth)acrylique », on entend au moins un monomère acide acrylique ou au moins un monomère acide méthacrylique. Selon la présente invention, le copolymère peut  
10 comprendre des monomères d'acide acrylique et/ou des monomères d'acide méthacrylique. Ainsi, le squelette acide (méth)acrylique du copolymère selon l'invention peut être exclusivement constitué d'acide acrylique, exclusivement constitué d'acide méthacrylique ou être constitué d'un mélange d'acide acrylique et d'acide méthacrylique.

15 Les unités OP et OE sont disposés de manière aléatoire, statistique ou régulière. La présente invention ne concerne pas des polymères séquencés (également appelés blocs ou gradients).

20 L'état de dispersion des pigments minéraux colorants, en particulier du type oxyde(s) de fer, ainsi que l'abaissement de la viscosité des formulations cosmétiques sont liés à la masse moléculaire, à la composition et à l'architecture des copolymères selon l'invention.

25 En particulier, les copolymères selon l'invention présentent une masse moléculaire comprise entre 20 000 g/mol et 250 000 g/mol. Les meilleures mesures de viscosité, et donc le meilleur effet sur l'homogénéité des compositions, sont en effet obtenus pour des compositions cosmétiques comportant les copolymères de masses moléculaires moyennes sélectionnées dans cette gamme.

30 Dans le cadre de la présente invention, par « masse moléculaire », on entend masse moléculaire moyenne en poids ou  $M_w$ . La masse moléculaire est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), encore appelée chromatographie par perméation de gel (GPC).

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère (méth)acrylique présente une masse moléculaire comprise entre 30 000 g/mol et 150 000 g/mol.

5 Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, le copolymère (méth)acrylique présente une masse moléculaire comprise entre 50 000 g/mol et 110 000 g/mol.

10 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère est tel que R dans le macromonomère de formule (I) représente la fonction méthacrylate, la fonction méthacryluréthane, la fonction acrylate, la fonction vinyle ou la fonction allyle.

15 Ledit copolymère selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire conventionnelle en solution, en émulsion directe ou inverse, en bulk, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence d'initiateurs et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition  
20 Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Selon un aspect de la présente invention, le copolymère (méth)acrylique comprend également un ester de l'acide (méth)acrylique, par exemple l'acrylate d'éthyle.

25 Selon un aspect de la présente invention, le copolymère (méth)acrylique est constitué, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses constituants, de :

- a) 5 % à 30 % d'au moins un monomère acide (méth)acrylique,
  - b) 70 % à 95 % d'au moins un macromonomère de formule (I),
  - c) 0 % à 20 % d'au moins un monomère qui est un ester de l'acide (méth)acrylique,
- 30 la somme des pourcentages a), b) et c) étant égale à 100 %.

Selon un autre aspect de la présente invention, le copolymère (méth)acrylique est constitué, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses constituants, de :

- a) 5 % à 15 % d'au moins un monomère acide (méth)acrylique,
  - b) 85 % à 95 % d'au moins un macromonomère de formule (I),
  - c) 0 % à 10 % d'au moins un monomère qui est un ester de l'acide (méth)acrylique,
- la somme des pourcentages a), b) et c) étant égale à 100 %.

5

Selon un aspect de la présente invention, le copolymère (méth)acrylique est tel que dans la formule (I), m et n sont compris entre 10 et 90.

10

Selon l'invention, ledit copolymère peut être totalement ou partiellement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'un cation monovalent ou polyvalent. Lesdits agents peuvent par exemple être choisis dans le groupe consistant en l'ammoniaque, les hydroxydes et/ou oxydes de calcium, de magnésium, les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques comme par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la morpholine.

15

20

Le copolymère selon l'invention présente une fonction dispersante dans les compositions cosmétiques contenant des pigments minéraux colorants tels que les oxydes métalliques, ce, y compris à des concentrations pigmentaires volumiques (CPV) élevées.

25

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la composition cosmétique selon l'invention présente une concentration pigmentaire volumique notamment comprise entre 15 et 50 %.

La « concentration pigmentaire volumique » est définie par la formule suivante :

$$\text{CPV (\%)} = 100 \times V_c / (V_c + V_1)$$

avec  $V_c$  qui représente le volume des pigments minéraux colorants et

$V_1$  qui représente le volume sec du polymère filmogène dans la composition cosmétique.

30

Selon un aspect de la présente invention, la composition cosmétique comprend de 1 à 30 % en poids de pigment minéral colorant.

Selon un autre aspect de la présente invention, la composition cosmétique comprend de 5 à 30 % en poids de pigment minéral colorant.

5 Selon un autre aspect de la présente invention, la composition cosmétique comprend de 0,5 à 20 % en poids d'un polymère filmogène.

Selon un autre aspect de la présente invention, la composition cosmétique comprend de 2 à 5 % en poids dudit copolymère.

10 Ces compositions cosmétiques peuvent, selon un aspect de la présente invention, être constituées d'au moins deux phases, à savoir une phase aqueuse et une phase non aqueuse, lesdites phases pouvant elles-mêmes incorporées de particules solides telles que les pigments minéraux colorants. Le copolymère selon la présente invention est généralement incorporé dans la phase aqueuse de la composition cosmétique.

15

Ainsi, selon un aspect de la présente invention la composition cosmétique comprend, par rapport au poids total de la composition, de:

- a) 10 % à 99,9 % en poids de phase aqueuse,
- b) 0,1 % à 90 % en poids total de phase non aqueuse,

20 la somme a) + b) étant égale à 100 %.

Selon un autre aspect de la présente invention la composition cosmétique comprend, par rapport au poids total de la composition, de:

- a) 15 % à 99,5 % en poids de phase aqueuse,
- b) 0,5 % à 85 % en poids total de phase non aqueuse,

25

la somme a) + b) étant égale à 100 %.

Selon un autre aspect encore de la présente invention la composition cosmétique comprend, par rapport au poids total de la composition, de:

30

- a) 50 % à 70 % en poids de phase aqueuse,
- b) 30 % à 50 % en poids total de phase non aqueuse,

la somme a) + b) étant égale à 100 %.

La phase aqueuse de la composition peut être constituée d'un mélange d'eau et de solvants organiques miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25°C). Ces solvants sont par exemple choisis parmi les monoalcools inférieurs comportant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols  
5 comportant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C3-C4, les aldéhydes en C2-C4 et les alcools éthoxylés.

10 La phase non aqueuse (ou phase grasse) de la composition cosmétique selon la présente invention est susceptible de comprendre des ingrédients naturels ou synthétiques non miscibles à l'eau, liquides à température ambiante (25°C) et/ou solides à température ambiante, pouvant notamment être choisis dans le groupe consistant en les cires, les huiles, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

15 Selon l'invention, le copolymère (méth)acrylique est présent dans la composition cosmétique à une concentration variant entre 0,5 et 8 % en poids sec, par rapport au poids total de la composition.

20 Selon un aspect de l'invention, le copolymère (méth)acrylique est présent dans la composition cosmétique à une concentration variant entre 1 et 5 % en poids sec, par rapport au poids total de la composition.

La composition cosmétique selon l'invention est, en outre, susceptible de contenir un ou plusieurs des ingrédients suivants :

- 25
- des particules réfléchissantes,
  - des agents tensioactifs ou émulsionnants ou émulsifiants,
  - des émollients,
  - des humectants,
  - des agents neutralisants, alcalinisants ou acidifiants,

30

  - des conservateurs.

La composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit pour les cils, sous la forme

d'un produit pour les sourcils, ou sous la forme d'un produit de maquillage des cheveux ou des poils, plus spécialement sous la forme d'un mascara. Elle peut se présenter sous forme d'un fluide, sous forme solide ou sous forme biphasique. Elle peut par exemple se trouver sous forme de stick ou sous forme d'une pâte souple.

5

Cette composition cosmétique peut être sur (« Top Coat ») ou sous (« Base Coat ») le maquillage.

10

## EXEMPLES

Dans chacun des exemples suivants, la masse moléculaire des copolymères selon l'invention est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou en anglais « Gel Permeation Chromatography » (GPC).

15

Une telle technique met en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque WATERS<sup>TM</sup> doté de deux détecteurs. L'un de ces détecteurs combine la diffusion dynamique statique de la lumière à un angle de 90°C à la viscosimétrie mesurée par un viscosimètre détecteur VISCOTEK<sup>TM</sup> MALVERN<sup>TM</sup>. L'autre de ces détecteur est un détecteur de concentration réfractométrique de marque WATERS<sup>TM</sup>.

20

Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de colonnes d'exclusion stérique convenablement choisies par l'homme du métier afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères étudiés. La phase liquide d'élution est une phase aqueuse contenant 1 % de KNO<sub>3</sub>.

25

De manière détaillée, selon une première étape, on dilue à 0,9 % sec la solution de polymérisation dans l'éluant de la CES, qui est une solution à 1 % de KNO<sub>3</sub>. Puis on filtre à 0,2 µm. 100 µL sont ensuite injectés dans l'appareil de chromatographie (éluant : une solution à 1 % de KNO<sub>3</sub>).

30

L'appareil de chromatographie liquide contient une pompe isocratique (WATERS 515) dont le débit est réglé à 0,8 ml/min. L'appareil de chromatographie comprend également un four qui lui-même comprend en série le système de colonnes suivant : une précolonne de type GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS<sup>TM</sup> de 6 cm de long et 40

mm de diamètre intérieur, une colonne linéaire de type ULTRAHYDROGEL WATERS™ de 30 cm de long et 7,8 mm de diamètre intérieur et deux colonnes ULTRAHYDROGEL 120 ANGSTROM WATERS™ de 30 cm de longueur et 7,8 mm de diamètre intérieur. Le système de détection quant à lui se compose d'une part d'un  
5 détecteur réfractométrique de type RI WATERS™ 410 et de l'autre côté d'un double détecteur viscosimètre et diffusion de la lumière à un angle de 90° de type 270 DUAL DETECTOR MALVERN™. Le four est porté à la température de 55°C, et le réfractomètre est porté à la température de 45°C.

L'appareil de chromatographie est étalonné par un unique étalon de PEO 19k de type  
10 PolyCAL™ MALVERN™.

La préparation des copolymères se fait selon des procédés connus de l'homme du métier.

### 15 **Exemple 1**

On fabrique une composition de mascara, à partir des ingrédients indiqués dans le tableau 1 ci-dessous. Les valeurs mentionnées dans la dernière colonne du tableau indiquent les masses en grammes.

A	A-1 Deionized Water	QSP 100
	A-2 Methylparaben NF (Protameen)	0,10
	A-3 Methocel 40-202 (Dow Chemical)	0,20
	A-4 triethanolamine (99%)	2,80
	A-5 DL Panthenol USP (DSM)	0,50
	A-6 Avalure UR 450 (Lubrizon)	6,00
	A-7 PVP K-30 (ISP)	2,00
	A-8 Additif Polymère en l'état	0 ou 3,00
B	B-8 Iron Oxide Black 34PC3068 (Emerald Hilton Davis)	10,00
C	C-9 Emersol 132 (Cognis)	5,50
	C-10 Bayberry wax (F. B. Ross)	1,80
	C-11 Protachem GMS 450 (Protameen)	1,70
	C-12 Beeswax white (F. B. Ross)	4,50
	C-13 Carnauba wax n°1	2,70
	C-14 WW Gum Rosin (Akzo)	1,80
	C-15 Propylparaben NF (Protameen)	0,10
D	D-16 Mirasil SM (Rhodia)	0,10
	D-17 Lipovol WGO (Clariant)	0,10
	D-18 Phenonip (Clariant)	0,10
	D-19 Germaben II (ISP)	0,50

Tableau 1

5

Phase A (phase aqueuse) :

- 10 On place A-1 sous agitation et on chauffe à 40°C puis on dissout A-2 dans A-1. On stoppe l'agitation, puis on additionne A-3. On agite jusqu'à obtenir un milieu homogène. On additionne la triéthanol amine A-4 au milieu. On incorpore ensuite A-5, puis le polymère filmogène A-6 (6% en poids) sous agitation. On ajoute enfin le polymère filmogène A-7 (2% en poids) et éventuellement une solution aqueuse à 40% de matière
- 15 active du polymère A-8 (3% en poids du polymère en l'état, soit 1,2% en poids sec). Après homogénéisation complète, on monte la température à 75°C.



Phases B (phase non aqueuse), C & D :

On mélange tous les ingrédients de la phase C à une température de 75°C. On incorpore le pigment minéral colorant B-8 (10% en poids). On poursuit le mélange puis on  
 5 refroidit à 50°C. Toujours sous agitation, on introduit les ingrédients D-16, D-17, D-18 et D-19.

Enfin on mélange la phase aqueuse A au mélange composé des phases B, C et D. On  
 10 prépare donc une formulation du type eau-dans-huile.

Essai n° 1-1

Cet essai illustre la référence, et ne met en œuvre aucun ingrédient A-8 supplémentaire  
 15 autres que ceux décrits dans le tableau 1.

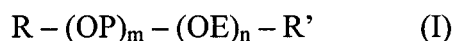
Essai n° 1-2

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre en tant qu'ingrédient A-8 un polymère  
 20 constitué de 100 % d'acide acrylique totalement neutralisé par la soude et de masse molaire moyenne en poids égale à 4 500 g/mol.

Essai n° 1-3

Cet essai illustre l'utilisation d'un polymère hors invention. Il met en œuvre en tant  
 25 qu'ingrédient A-8 un copolymère constitué de en % en poids de chacun de ses monomères :

- a) 8,14 % d'acide acrylique,
- b) 2,79 d'acide méthacrylique et
- c) 89,07 % d'un monomère de formule (I) :



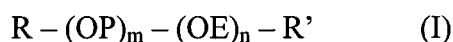
- m = 15, n = 46,
- 30 - OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène,
- R désigne la fonction méthacrylate,
- R' représente l'hydrogène

totallement neutralisé par la soude (NaOH) et de masse moléculaire  $M_w$  en poids égale à  
 1 800 000 g/mol.

Essai n° 1-4

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre un copolymère constitué de, en % en poids de chacun de ses monomères :

- 5 a) 7,5 % d'acide méthacrylique et  
b) 92,5 % d'un monomère de formule (I) :



- m = 15, n = 46,  
10 - OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène,  
- R désigne la fonction méthacrylate,  
- R' représente l'hydrogène,

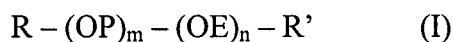
totalemment neutralisé par la soude et de masse moléculaire  $M_w$  en poids égale à 120 000 g/mol.

15

Essai n° 1-5

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre un copolymère constitué de en % en poids de chacun de ses monomères :

- a) 12,5 % d'acide méthacrylique  
20 b) 87,5 % d'un monomère de formule (I) :



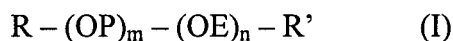
- m = 15, n = 46,  
- OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène,  
- R désigne la fonction méthacrylate,  
25 - R' représente l'hydrogène,

totalemment neutralisé par la soude et de masse moléculaire  $M_w$  en poids égale à 75 000 g/mol.

30 Essai n° 1-6

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre un copolymère constitué de en % en poids de chacun de ses monomères :

- a) 12,8 % d'acide acrylique  
b) 87,2 % d'un monomère de formule (I) :



- m = 15, n = 46,
- OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène,
- R désigne la fonction méthacrylate,
- 5 - R' représente l'hydrogène,

totalément neutralisé par la soude et de masse moléculaire  $M_w$  en poids égale à 45 000 g/mol.

#### 10 Essai n° 1-7

Cet essai illustre l'utilisation d'un polymère hors invention. Il met en œuvre un copolymère constitué de en % en poids de chacun de ses monomères :

- a) 5,1 % d'acide acrylique et
- b) 94,9 % d'un monomère de formule (I) :



- m = 0, n = 113,
- OE désigne l'oxyde d'éthylène,
- R désigne la fonction méthacrylate,
- R' représente le radical méthyl,

20 totalement neutralisé par la soude et de masse moléculaire  $M_w$  en poids égale à 65 000 g/mol.

#### 25 Mesure de la viscosité

Les viscosités sont mesurées avec un viscosimètre Brookfield, modèle RVT. Chacune des formulations de mascara est conditionnée dans des flacons en verre standard. Avant la mesure de la viscosité, on laisse chacune des formulations au repos 24 heures à 25 °C. Le mobile doit être centré par rapport à l'ouverture du flacon et on le plonge jusqu'à ce que la surface de la formulation affleure le repère.

30 On mesure ensuite la viscosité à 20 rpm. On laisse tourner le viscosimètre jusqu'à ce que la viscosité soit stable.

Elaboration des mascaras et évaluation de ses propriétés organoleptiques

5 Chacune des formulations est élaborée tel que décrit plus haut. L'observation des aspects organoleptiques est effectuée à température ambiante. Les critères pris en compte sont : Etalement (couvrance), Texture (lisse, présence de grumeaux, de grains, aspect « flan » ou filant), Odeur (apparition ou non d'une odeur), Couleur (variation de l'homogénéité de la couleur), Surface (lisse ou non lisse).

Stabilité des mascaras au stockage :

10 Chacune des formulations est conditionnée dans des flacons en verre 120 mL appropriées. Les flacons sont ensuite introduits, dans une étuve à 45°C. A t = 3 mois, les flacons sont sortis de l'étuve et les potentielles instabilités suivantes sont observées : déphasage ou séparation de phase, crémage, exsudation, relargage, dépôt ou sédimentation.

Essai n°	REfERENCE/AA/INvention/Hors INvention	Viscosité Brookfield (cPs, 20 rpm, 25°C)	Elaboration & Propriétés organoleptiques	Stabilité au stockage Vieillessement 3 mois à 45°C
1-1	REF	14 610	<p><b>* Elaboration</b> : Stable</p> <p><b>* Organoleptique</b> :</p> <p>Etalement : R.A.S.</p> <p>Texture : R.A.S.</p> <p>Odeur : R.A.S.</p> <p>Couleur : R.A.S.</p> <p>Surface : R.A.S.</p> <p><b>Conclusion : Stable</b></p>	<p>Début sédimentation</p> <p>- Exsudation</p>
1-2	AA	Non mesurable	<p><b>* Elaboration</b> : instable</p> <p>Floculation &amp; Déplétion</p> <p><b>* Organoleptique</b> : NA</p> <p><b>Conclusion : Instable</b></p>	NA*
1-3	H-IN	14 050	<p><b>* Elaboration</b> : Stable</p> <p><b>* Organoleptique</b> :</p> <p>Etalement : R.A.S.</p> <p>Texture : grains</p> <p>Odeur : R.A.S.</p> <p>Couleur : R.A.S.</p> <p>Surface : R.A.S.</p> <p><b>Conclusion : légèrement instable</b></p>	<p>Sédimentation</p> <p>- Relargage</p>

1-4	INV	11 550	<p><b>* Elaboration</b> : Stable</p> <p><b>* Organoleptique</b> :</p> <p>Étalement : R.A.S.</p> <p>Texture : R.A.S.</p> <p>Odeur : R.A.S.</p> <p>Couleur : R.A.S.</p> <p>Surface : R.A.S.</p> <p><b>Conclusion : Stable</b></p>	Stable – Rien à signaler
1-5	INV	9 230	<p><b>* Elaboration</b> : Stable</p> <p><b>* Organoleptique</b> :</p> <p>Étalement : R.A.S.</p> <p>Texture : R.A.S.</p> <p>Odeur : R.A.S.</p> <p>Couleur : R.A.S.</p> <p>Surface : R.A.S.</p> <p><b>Conclusion : Stable</b></p>	Stable – Rien à signaler
1-6	INV	10 140	<p><b>* Elaboration</b> : Stable</p> <p><b>* Organoleptique</b> :</p> <p>Étalement : R.A.S.</p> <p>Texture : R.A.S.</p> <p>Odeur : R.A.S.</p> <p>Couleur : R.A.S.</p> <p>Surface : R.A.S.</p> <p><b>Conclusion : Stable</b></p>	Stable – Rien à signaler
1-7	H-INV	16 200	<p><b>* Elaboration</b> : Stable</p> <p><b>* Organoleptique</b> :</p> <p>Étalement : R.A.S.</p> <p>Texture : grains</p> <p>Odeur : R.A.S.</p> <p>Couleur : R.A.S.</p> <p>Surface : non lisse</p> <p><b>Conclusion : légèrement instable</b></p>	Sédimentation - Exsudation

\* NA : non applicable

**Tableau 2**

5 Les résultats du tableau 2 démontrent que la double sélection opérée sur le choix du macromonomère d'une part, et sur la masse molaire du copolymère d'autre part, conduisent à des compositions homogènes caractérisées par une diminution de la viscosité (valeurs toutes inférieures à 14 000 cPs) qui ne présentent pas de difficultés (formation d'hétérogénéités, précipitation, déplétion...) lors de l'élaboration du mascara, ainsi qu'une stabilité au stockage. Ainsi, on déduit un très bon niveau de compatibilité

entre le polymère de l'invention et le polymère filmogène utilisé dans une formulation cosmétique qui comprend 10% en poids d'oxyde de fer.

5

**Exemple 2 – Variation de la quantité de pigment minéral colorant dans la composition cosmétique**

10 On prépare une composition de mascara résistant à l'eau (ou waterproof), à partir des ingrédients suivants (les chiffres dans la dernière colonne indiquent les masses en grammes) :

A	A-1 Beeswax (Koster Keunen Inc)	5,00
	A-2 Carnauba wax ( Koster Keunen Inc )	5,00
	A-3 Candelilla wax ( Koster Keunen Inc )	3,00
	A-4 Stearic Acid (Masso)	2,00
	A-5 Glyceryl Stearate (Masso)	1,20
	A-6 Isopropyl Palmitate (Stéarinerie Dubois)	3,00
	A-7 Petrolatum	4,00
	A-8 DC 245 (Dow Corning)	3,00
B	B-9 Carbopol® ETD 2050 (Lubrizol™)	0,10
	B-10 Veegum® Ultra (R. T. Vanderbilt)	0,50
	B-11 Phenonip® (Clariant)	0,90
	B-12 Iron Oxide Black 34-PV-3069 (Emerald Hilton Davis)	z
	B-13 Deionized Water	QSP 100
	B-14 Avalure UR 450 (Lubrizol™)	15,00
	B-15 DC 193 Surfactant (Dow Corning)	64,00
	B-16 Additif Polymère en l'état	3,00
C	C-16 triethanolamine (99%)	q.s. pH 7.5

**Tableau 3**

15 On mélange tout d'abord à température ambiante B-9, B-10, B-13 et éventuellement l'additif polymère B-16 (3 % en poids en l'état par rapport au poids total de la composition cosmétique) (800 à 1000 rpm pendant 60 minutes).

On ajoute ensuite à ce mélange, les composés B-11, B-12, le polymère filmogène B-14 (14 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique), B-15. On homogénéise. On chauffe ce mélange de la phase B à 60 °C.

5 Parallèlement, on mélange l'ensemble des ingrédients de la phase A, sauf l'ingrédient A-8 et on chauffe à 85°C. On additionne ensuite, à ce mélange, l'ingrédient A-8.

On incorpore la phase non aqueuse A dans le mélange aqueux B et on homogénéise. On compense l'eau évaporée. On ajuste le pH à 7,5 avec l'ingrédient C-16.

On refroidit sous agitation. On a ainsi préparé donc une formulation du type huile-dans-eau.

10

#### Essai n° 2-1

Cet essai illustre la référence, et ne met en œuvre aucun ingrédient supplémentaire B-16 autres que ceux décrits dans le tableau 1.

15

#### Essai n° 2-2

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre en tant qu'ingrédient B-16 un polymère constitué de 100 % d'acide acrylique, totalement neutralisé par la soude et de masse molaire moyenne en poids égale à 4 500 g/mol.

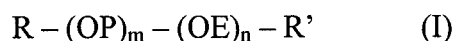
20

#### Essai n° 2-3

Cet essai illustre l'invention, et met en œuvre en tant qu'ingrédient B-16 un copolymère constitué de en % en poids de chacun de ses monomères :

25

- a) 12,5 % d'acide méthacrylique
- b) 87,5 % d'un monomère de formule (I) :



- m = 15, n = 46,
- OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène,
- 30 - R désigne la fonction méthacrylate,
- R' représente Hydrogène,

totallement neutralisé par la soude et de masse molaire moyenne en poids égale à 75 000 g/mol.

Essai n°	Z (% massique)	Viscosité Brookfield (cPs, 20 rpm, 25°C)	Elaboration & Propriétés organoleptiques	Stabilité au stockage Vieillessement 3 mois à 45°C
2-1 REF	3	15 270	* <b>Elaboration</b> : Stable * <b>Organoleptique</b> : Etalement : R.A.S. Texture : R.A.S. Odeur : R.A.S. Couleur : R.A.S. Surface : R.A.S. <b>Conclusion</b> : Stable	Stable – Rien à signaler
	12	120 310	* <b>Elaboration</b> : Stable * <b>Organoleptique</b> : Etalement : R.A.S. Texture : grains Odeur : R.A.S. Couleur : R.A.S. Surface : R.A.S. <b>Conclusion</b> : <b>légèrement instable</b>	Début de sédimentation
	25	Non mesurable	NA	Non mesurable
2-2 AA	3	Non mesurable	* <b>Elaboration</b> : instable Floculation & Déplétion * <b>Organoleptique</b> : NA <b>Conclusion</b> : Instable	NA
	12	Non mesurable	* <b>Elaboration</b> : instable Floculation & Déplétion * <b>Organoleptique</b> : NA <b>Conclusion</b> : Instable	NA
	25	Non mesurable	* <b>Elaboration</b> : instable Floculation & Déplétion * <b>Organoleptique</b> : NA <b>Conclusion</b> : Instable	NA
2-3 INV	3	10 810	* <b>Elaboration</b> : Stable * <b>Organoleptique</b> : Etalement : R.A.S. Texture : R.A.S. Odeur : R.A.S. Couleur : R.A.S. Surface : R.A.S. <b>Conclusion</b> : Stable	Stable – Rien à signaler
	12	60 180	* <b>Elaboration</b> : Stable * <b>Organoleptique</b> : Etalement : R.A.S. Texture : R.A.S. Odeur : R.A.S. Couleur : R.A.S. Surface : R.A.S. <b>Conclusion</b> : Stable	Stable – Rien à signaler



	25	112 180	<p><b>* Elaboration : Stable</b></p> <p><b>* Organoleptique :</b></p> <p>Etalement : R.A.S.</p> <p>Texture : R.A.S</p> <p>Odeur : R.A.S.</p> <p>Couleur : R.A.S.</p> <p>Surface : R.A.S.</p> <p><b>Conclusion : Stable</b></p>	Stable – Rien à signaler
--	----	---------	--	--------------------------

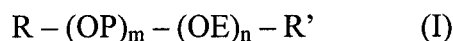
Tableau 4

5 Les résultats du tableau 4 démontrent que l'utilisation du copolymère de l'invention dans une formulation de mascara « waterproof », permet d'homogénéiser, de réduire la viscosité tout en présentant une stabilité lors de la mise en œuvre et sur le test de vieillissement, et ce, y compris pour des formulations comprenant 12 et 25 % en poids d'oxydes de fer. Ainsi, on déduit un très bon niveau de compatibilité entre le polymère de l'invention et le polymère filmogène.

## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un copolymère (méth)acrylique constitué :

- 5 a) d'au moins un monomère acide (méth)acrylique et  
 b) d'au moins un macromonomère de formule (I) :



m et n sont des entiers non nuls et inférieurs à 150,

- 10 OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène, et sont disposés de manière aléatoire ou de manière régulière,  
 R désigne une fonction insaturée polymérisable,  
 R' représente l'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- 15 ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 20 000 g/mol et 250 000 g/mol, pour homogénéiser les compositions cosmétiques pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques comprenant un polymère filmogène et un pigment minéral colorant.

- 20 2. Utilisation selon la revendication 1, selon laquelle le pigment minéral colorant est choisi dans le groupe consistant en les oxydes de fer, les oxydes de chrome, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, le violet de manganèse, le bleu outremer, le noir de carbone, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique.

- 25 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle le copolymère (méth)acrylique est constitué, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses constituants, de :

- a) 5 % à 30 % d'au moins un monomère acide (méth)acrylique,  
 b) 70 % à 95 % d'au moins un macromonomère de formule (I),  
 30 c) 0 % à 20 % d'au moins un monomère qui est un ester de l'acide (méth)acrylique, la somme des pourcentages a), b) et c) étant égale à 100 %.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle le copolymère (méth)acrylique est constitué, exprimé en pourcentage en poids de chacun de ses constituants, de :

- 5 a) 5 % à 15 % d'au moins un monomère acide (méth)acrylique,  
 b) 85 % à 95 % d'au moins un macromonomère de formule (I),  
 c) 0 % à 10 % d'au moins un monomère qui est un ester de l'acide (méth)acrylique,  
 la somme des pourcentages a), b) et c) étant égale à 100 %.

10 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle le copolymère (méth)acrylique peigne présente une masse moléculaire comprise entre 30 000 g/mol et 150 000 g/mol.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle, dans la formule (I), m et n sont compris entre 10 et 90.

15

7. Composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques, comprenant :

- a) de 1 à 30 % en poids de pigment minéral colorant,  
 b) de 0,1 à 30 % en poids d'un polymère filmogène, et  
 20 c) de 0,5 à 8 % en poids d'un copolymère (méth)acrylique peigne constitué :  
 c1) d'au moins un monomère acide (méth)acrylique et  
 c2) d'au moins un macromonomère de formule (I) :



25

m et n sont deux entiers non nuls et inférieurs à 150,

OP et OE désignent respectivement l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène, et sont disposés de manière aléatoire ou de manière régulière,

R désigne une fonction insaturée polymérisable,

30 R' représente l'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

ledit copolymère présentant une masse moléculaire comprise entre 20 000 g/mol et 250 000 g/mol.

5 8. Composition cosmétique selon la revendication 7, comprenant de 5 à 30 % en poids dudit pigment minéral colorant.

9. Composition cosmétique selon la revendication 7 ou 8, comprenant de 2 à 5 % en poids dudit copolymère.

10 10. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, comprenant de 0,5 à 20 % en poids d'un polymère filmogène.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 773511  
FR 1202617

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 900 930 A1 (COATEX SAS [FR]) 16 novembre 2007 (2007-11-16) * page 13, ligne 15-33; revendications 16,19,24 *	7	A61K8/81 A61Q1/02 A61Q5/10
A	FR 2 926 558 A1 (COATEX S A S SOC PAR ACTIONS S [FR] COATEX SAS [FR]) 24 juillet 2009 (2009-07-24) * page 8, ligne 23 - page 9, ligne 2; revendications 18,19 *	7	
A	WO 02/083594 A1 (ARCO CHEM TECH [US]) 24 octobre 2002 (2002-10-24) * le document en entier *	7	
A	FR 2 861 399 A1 (SNF SAS [FR]) 29 avril 2005 (2005-04-29) * page 6, ligne 12 - ligne 29 * * page 8, ligne 25 - page 9, ligne 25; revendications 1,8 *	1,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juillet 2013		Yon, Jean-Michel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1202617 FA 773511**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-07-2013**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2900930	A1	16-11-2007	AU 2007251270	A1 22-11-2007
			BR PI0711455	A2 08-11-2011
			CA 2651759	A1 22-11-2007
			CN 101443387	A 27-05-2009
			EP 2024424	A1 18-02-2009
			FR 2900930	A1 16-11-2007
			JP 5067766	B2 07-11-2012
			JP 2009536976	A 22-10-2009
			KR 20090018947	A 24-02-2009
			RU 2008148930	A 20-06-2010
			US 2009182061	A1 16-07-2009
			WO 2007132322	A1 22-11-2007
			FR 2926558	A1
CN 101918459	A 15-12-2010			
EP 2247628	A1 10-11-2010			
FR 2926558	A1 24-07-2009			
JP 2011510129	A 31-03-2011			
KR 20100126688	A 02-12-2010			
US 2010273923	A1 28-10-2010			
WO 2009090471	A1 23-07-2009			
WO 02083594	A1	24-10-2002	AT 387413	T 15-03-2008
			AU 2002250269	A1 28-10-2002
			BR 0208843	A 09-03-2004
			CA 2443072	A1 24-10-2002
			DE 60225259	T2 12-03-2009
			EP 1377533	A1 07-01-2004
			ES 2299562	T3 01-06-2008
			JP 2004525061	A 19-08-2004
			MX 233466	B 06-01-2006
			US 2003019401	A1 30-01-2003
			WO 02083594	A1 24-10-2002
FR 2861399	A1	29-04-2005	EP 1678224	A2 12-07-2006
			FR 2861399	A1 29-04-2005
			US 2007082979	A1 12-04-2007
			WO 2005040240	A2 06-05-2005