

Annales

**Examen de qualification en vue de
l'inscription sur la liste des personnes
qualifiées en propriété industrielle**

Mention brevets d'invention

Session 2017

Secteur chimie/pharmacie

Sujets épreuves écrites

Rapports des examinateurs

Exemple de sujet épreuve orale avec
éléments de réponse

AVERTISSEMENT

L'Institut National de la Propriété Industrielle publie pour chaque session d'examen des annales destinées à donner aux candidats une base pour leur formation.

Ces annales regroupent les textes des épreuves écrites de l'examen.

Il n'est pas proposé de réponse de candidats car celles présentées ne sont pas significatives pour préparer aux écrits.

Ces annales sont publiées par secteur technique.

Cet examen est mis en place conformément à l'arrêté du 23 septembre 2004 modifié portant application des dispositions des articles R. 421-1 et R. 421-5 à R. 421-8 du code de la propriété intellectuelle.

Sommaire

	Pages
1^{ERE} EPREUVE ECRITE	
• Instructions aux candidats	4
• Sujet	5
• Rapport des examinateurs	41
 2^{EME} EPREUVE ECRITE	
• Instructions aux candidats	48
• Sujet	49
• Rapport des examinateurs	84
 EPREUVE ORALE	
• Instructions aux candidats	89
• Exemple de sujet	90
• Eléments de réponse	147

Instructions aux candidats

PREMIERE EPREUVE ECRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'une invention pour laquelle son client souhaite obtenir un brevet français, ainsi que des renseignements et/ou documents relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont son client a connaissance.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention que lui soumet son client, est effectivement celui qui est indiqué dans l'épreuve et/ou ses documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger sauf instruction contraire, en les présentant dans cet ordre : (1) la partie introductive de la description de la demande de brevet souhaitée par le client, et (2) un jeu de revendications comprenant au moins une revendication indépendante et quelques revendications dépendantes.

Il est entendu par partie introductive :

- L'indication du domaine technique auquel se rapporte l'invention ;
- L'indication de l'état de la technique antérieure, connu du demandeur, pouvant être considérée comme utile pour l'intelligence de l'invention et pour l'établissement du rapport de recherche ; les documents servant à refléter l'état de la technique antérieure sont, autant que possible, cités ;
- Un exposé de l'invention, telle que caractérisée dans les revendications, permettant la compréhension du problème technique ainsi que la solution qui lui est apportée ; sont indiqués, le cas échéant, les avantages de l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

La ou les revendication(s) indépendante(s) sera(ont) rédigée(s) de façon à donner au client la protection la plus étendue possible, tout en respectant les critères de brevetabilité et les exigences formelles applicables.

Les revendications dépendantes, seront rédigées de façon à définir une position de repli utile pour le cas où un art antérieur affectant la généralité de chaque revendication indépendante serait découvert après le dépôt de la demande brevet.

L'exercice de rédaction demandé se limite à une seule demande de brevet français, qui devra satisfaire aux exigences d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, il demanderait la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, le candidat devra indiquer succinctement, dans une troisième partie, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Enfin le candidat peut, sauf instruction contraire du sujet, indiquer dans une note séparée les raisons du choix de sa solution, et par exemple expliquer pourquoi il a choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément particulier de l'état de la technique comme point de départ, toute note de ce genre devant cependant rester brève.

SUJET DE LA PREMIERE EPREUVE ECRITE

Vous trouverez ci-joint une note technique transmise par votre client, la société KARTOFEUL, spécialisée dans le domaine des peintures à l'eau.

Une recherche d'antériorités a été effectuée par votre client et a permis d'identifier les documents **D1** et **D2** de l'état de la technique.

Après avoir pris connaissance de l'ensemble de ces documents, vous procéderez à la rédaction de la partie introductive et d'un jeu de revendications d'une demande de brevet répondant aux critères de brevetabilité et devant permettre de protéger au mieux les résultats des travaux exposés dans cette note technique, conformément aux instructions du règlement d'examen.

Dans une note à votre client, vous pourrez lui indiquer les raisons du choix de la solution retenue. Vous lui ferez également part de toutes vos suggestions et le cas échéant, répondrez succinctement aux questions posées dans la note technique.

Si vous estimez que plus d'une demande de brevet est nécessaire pour protéger au mieux les intérêts de votre client, vous indiquerez succinctement, dans une troisième partie, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Annexes :

- Note technique (11 pages) + Tableau de résultats (1 page)
- Documents **D1** (US 5,000,000-17 pages), **D2** (EP 0 200 000-6 pages).

Madame, Monsieur,

Notre entreprise, la société KARTOFEUL est spécialisée dans la recherche, le développement et la commercialisation de peintures et autres revêtements écologiques.

Fort de notre expérience, de notre démarche écologique et de la demande grandissante de nos clients, nos bureaux d'étude ont mis au point de nouvelles compositions aqueuses de revêtement, notamment des compositions structurées, pour le bâtiment, avec impact limité sur l'environnement et faisant appel à des matières aisément renouvelables.

Ces compositions sont par exemple des peintures, vernis ou teintures qui résistent à l'eau, pouvant être utilisées convenablement aux températures ambiantes (c'est-à-dire jusqu'à 35°C et habituellement au-dessus de 0°C) dans la décoration de surfaces de structures architecturales telles que des bâtiments, des meubles ou des installations se trouvant dans des bâtiments.

Nos derniers développements nous permettent d'utiliser industriellement de l'amidon dans la préparation de ces compositions aqueuses de manière à réduire la dépendance vis-à-vis de matériaux obtenus à partir de sources non renouvelables telles que des produits pétrochimiques. Ils permettent également l'utilisation de plus petites quantités de certains monomères coûteux.

Toutes les peintures aqueuses pour le bâtiment contiennent un polymère filmogène servant de liant appelé ci-après liant polymère filmogène. Lorsqu'un revêtement de peinture liquide sèche sur une surface, ce liant polymère filmogène est destiné à former un film (c'est-à-dire une couche sèche) de peinture qui se lie à la surface et qui lie également les uns aux autres tous les constituants non volatils de la peinture, y compris en particulier tous les pigments, opacifiants et diluants présents.

Une gamme étendue de liants polymères filmogènes est disponible sur le marché. Les polymères les plus couramment utilisés dans les peintures aqueuses pour le bâtiment sont de trois types, obtenus à partir de monomères à mono-insaturation éthyléniques et connus communément sous les noms de monomères acryliques, de monomères vinyliques et monomères styréniques.

De tels liants polymères filmogènes nécessitent l'utilisation de monomères qui sont obtenus à partir de charges pétrochimiques, alors qu'il est actuellement souhaitable du point de vue écologique d'utiliser autant que possible une matière pouvant être obtenue à partir de sources renouvelables.

En outre, certains des monomères essentiels au liant polymère filmogène contiennent des groupes

stériquement volumineux et sont donc relativement coûteux.

L'amidon est l'une des sources renouvelables les plus abondantes car il est disponible dans le commerce, l'amidon étant produit à partir de plantes cultivées telles que la pomme de terre, le blé, le maïs (maïs cireux et maïs non cireux), le riz, le sorgho et le manioc.

- 5 On sait depuis les années 1960 que des liants consistant en polymères filmogènes contenant de l'amidon peuvent être préparés en polymérisant des monomères à mono-insaturation éthylénique sous la pression ambiante en présence de dispersions aqueuses d'amidon. Ceci permet de former des liants polymères filmogènes consistant en chaînes de monomères à mono-insaturation éthylénique polymérisés associés chimiquement à l'amidon. Cela a permis de réduire la quantité de matière d'origine non renouvelable présente dans le liant. La nature précise de l'association entre les chaînes de monomères polymérisés et l'amidon n'a pas été encore parfaitement déterminée, mais il est considéré couramment que les chaînes subissent un greffage sur l'amidon. De tels liants contenant de l'amidon ont été utilisés avec succès dans des adhésifs, dans le revêtement du papier et dans l'apprêtage de matières textiles, mais des problèmes d'instabilité ont conduit à une séparation de phase et à des augmentations imprévisibles de viscosité, les rendant peu compatibles avec une utilisation dans la préparation de peintures aqueuses résistantes à l'eau, pour le bâtiment. La sensibilité à l'eau constitue bien entendu un problème important lorsqu'un revêtement sec de peinture doit être exposé à la pluie ou à une fréquente condensation d'eau.

- Un inconvénient secondaire consiste en le fait que certains liants classiques à base d'amidon substitué ne sont pas très efficaces dans la formation de la structure qui est souvent requise dans les peintures aqueuses pour le bâtiment, notamment les peintures thixotropes. La structure peut être engendrée de différentes manières, à partir du moment où il existe une interaction entre les trois éléments suivants : un agent appelé "agent structurant" qui est habituellement un chélate de titane ou de zirconium ou une argile structurante, le liant polymère filmogène et un épaississant cellulosique qui peut être présent dans la peinture. Les argiles structurantes sont par exemple des argiles telles que la laponite ou la bentonite.

- 25 Ces trois éléments interagissent d'une certaine manière qui n'est pas totalement élucidée en formant un gel. Les structures de gel réduisent la tendance de la peinture à former des coulures ou des éclaboussures et, ainsi, elles rendent l'application de la peinture moins salissante et permettent de charger les brosses et rouleaux avec de plus grands volumes de peinture. Lors de l'application de la peinture sur une surface à la brosse ou au tampon, la peinture subit d'importantes forces de cisaillement qui détruisent temporairement la structure du gel et qui permettent à la peinture d'être étalée aisément sur la surface. Ce phénomène est connu sous le nom de "thixotropie".

Il est important qu'un liant polymère filmogène pour une peinture aqueuse moderne pour le bâtiment puisse

être produit dans des installations classiques, pratiquement toutes ces installations fonctionnant sous la pression ambiante, et puisse former des dispersions aqueuses qui soient stables dans des conditions de forces de cisaillement élevées telles que celles qui sont rencontrées au cours de l'application d'une peinture à la brosse ou au tampon. Les peintures sont sans danger pour l'environnement et capables de donner des revêtements secs qui soient suffisamment résistants à l'eau pour permettre l'utilisation au dehors ou dans des endroits humides tels que ceux se trouvant dans des cuisines et des salles de bains.

En conséquence, un de nos objectifs est de proposer une composition aqueuse de revêtement sans danger pour l'environnement : elle contient de l'amidon qui a été modifié de manière à permettre la formation de dispersions stables du liant polymère filmogène, mais qui conserve une bonne résistance à l'eau dans la peinture sèche. Un objectif supplémentaire consiste à proposer un liant polymère filmogène, contenant de l'amidon, pouvant être utilisé dans une peinture thixotrope.

L'amylopectine granulaire est la forme prédominante de l'amidon dans la plupart des sources naturelles et, pour cette raison, l'amidon, avant modification, a généralement une moyenne en poids du poids moléculaire d'au moins 5×10^5 et habituellement supérieure à 1×10^6 . Les amidons appréciés sont notamment obtenus à partir de la pomme de terre, du maïs ou du maïs cireux. Les amidons obtenus à partir de la pomme de terre et du maïs sont relativement bon marché et contiennent plus de 70% en poids d'amylopectine, tandis que l'amidon de maïs cireux est plus coûteux, mais contient encore plus (souvent plus de 90% en poids) d'amylopectine. L'amidon de pomme de terre cireuse contient également de tels taux plus élevés d'amylopectine mais, étant un produit génétiquement modifié, il n'est pas autorisé à la vente au public.

L'amidon naturel est modifié en le soumettant à une oxydation suffisante pour convertir les groupes hydroxyle présents dans l'amidon naturel en groupes acide carboxylique. Les groupes acides carboxyliques introduits dans l'amidon et également n'importe quels groupes acides qui peuvent être présents dans les chaînes des monomères copolymérisés peuvent être facultativement convertis en sels inorganiques, notamment en sels de métaux alcalins ou d'ammonium et, dans la pratique, l'utilisation de persulfate d'ammonium comme initiateur de polymérisation conduira à la présence de sels d'ammonium. En variante, l'ajustement du pH de la composition de revêtement au moyen de soude caustique conduira à des sels de sodium. Cependant, les sels d'ammonium sont particulièrement préférés car ils sont moins néfastes pour la résistance à l'eau.

L'oxydation de l'amidon provoque également un degré de scission de chaîne qui introduit également des groupes acides carboxyliques également convertis facultativement en leurs sels inorganiques. L'oxydation est effectuée de manière simple et bon marché en utilisant de l'oxygène obtenu par exemple à partir d'hypochlorite de sodium ou de peroxyde d'hydrogène. De préférence, 1 à 10 (notamment 3 à 7) groupes

carboxyliques pour 100 groupements glucose sont introduits et il a été trouvé que cela confère une stabilité à long terme à la fois aux dispersions aqueuses de liant polymère filmogène et également à la peinture liquide, stabilité qui persiste pendant au moins 5 mois, tout en maintenant une bonne résistance à l'eau de la peinture sèche.

- 5 La modification carboxylique (c'est-à-dire avec un acide ou sel carboxylique) de l'amidon permet également au liant polymère filmogène, contenant de l'amidon, d'être utilisé dans la préparation de peintures structurées. Il se révèle que les groupes carboxyliques introduits favorisent un certain type d'interaction faisant intervenir des agents structurants consistant en chélates ou argiles, avec pour résultat le fait que, lorsque les agents structurants sont introduits dans le liant polymère filmogène contenant de
- 10 l'amidon, il se forme une structure de gel qui peut conférer une thixotropie si une quantité suffisante d'agent structurant est présente.

- Le liant polymère filmogène contenant de l'amidon contient moins de 30 % en poids - notamment moins de 20 % en poids - de l'amidon modifié et une quantité inférieure à 12 % en poids si une très faible sensibilité à l'eau est requise. Nous avons constaté que si le liant polymère filmogène comprend comme constituant
- 15 majoritaire (c'est-à-dire en quantité supérieure à 50% en poids) de l'amidon modifié, la résistance à l'eau de la peinture obtenue avec ce liant polymère filmogène n'est pas satisfaisante. Pour répondre au critère de revêtement « écologique », ledit liant doit toutefois comprendre un minimum de 5% en poids de l'amidon modifié.

- Le liant polymère filmogène contenant de l'amidon est préparé de préférence sous la pression ambiante en dispersant l'amidon modifié dans de l'eau froide, en chauffant la dispersion à une température d'environ 70
- 20 à 95°C, puis en ajoutant un initiateur radicalaire classique tel que le persulfate d'ammonium à la dispersion aqueuse, et en introduisant des monomères à mono-insaturation éthylénique du type utilisé classiquement pour préparer des polymères filmogènes servant de liants pour des peintures aqueuses destinées au bâtiment. Pour faciliter le démarrage de la polymérisation, une petite quantité de monomère et d'initiateur
- 25 peut être tout d'abord ajoutée pour produire une charge d'ensemencement, puis la charge principale de monomères et d'initiateur peut être ajoutée.

- On s'est rendu compte que la polymérisation était plus efficace si l'amidon modifié est associé chimiquement à des chaînes de monomères copolymérisés dont au moins 93% en poids sont des monomères à mono-insaturation éthylénique. Les résultats sont encore meilleurs si 95 à 100% en poids sont
- 30 des monomères à mono-insaturation éthylénique.

De la manière indiquée précédemment, des exemples de monomères à mono-insaturation éthylénique convenables comprennent :

- a) des "monomères acryliques" tels que des esters alkyliques (notamment méthyliques, éthyliques, éthylhexyliques et n-butyliques) d'acides carboxyliques insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, ou
- b) des monomères "vinyliques" tels que les mono-esters vinyliques (notamment l'acétate de vinyle ou le vinyle "Versatate" qui est un ester vinylique consistant en un mélange d'esters contenant un nombre moyen de 9, 10 ou 11 atomes de carbone), ou
- c) des monomères "styréniques" qui consistent habituellement en styrène mais qui peuvent être d'autres monomères aromatiques monovinylidène tels que le vinyltoluène ou la vinylpyridine et qui sont habituellement copolymérisés avec des monomères mentionnés ci-dessus.
- 10 Divers monomères acide ou anhydride d'acide peuvent être copolymérisés avec les monomères a), b) ou c) précédemment décrits pour accroître le caractère hydrophile dudit liant dans des solutions alcalines et ainsi obtenir la stabilité acceptable de ces dispersions. Cependant, les monomères acides doivent être présents en une quantité modérée de sorte que la quantité totale des monomères de formation ne soit pas supérieure à 10%, de préférence 7%, en poids du liant, car, dans le cas
- 15 contraire, le liant polymère filmogène devient trop hydrophile pour conserver une résistance à l'eau acceptable.

Des acides convenables comprennent des acides carboxyliques insaturés et, en particulier, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, et les anhydrides d'acides insaturés comprennent l'anhydride maléique. Si une copolymérisation à des pressions supérieures à la pression atmosphérique peut être admise du point de vue

20 commercial, la nature hydrophile du liant polymère filmogène peut être ajustée en la diminuant par incorporation de monooléfiniques - habituellement une certaine quantité d'éthylène - aux monomères dudit liant.

Il est souhaitable de choisir des associations de monomères qui comprennent un monomère stériquement volumineux de manière à obtenir des polymères contenant de l'amidon, servant de liants, dans lesquels les

25 groupements à chaîne ont une température de transition vitreuse encore appelée "Tg", calculée au moyen de l'équation de Fox, inférieure à 350K et de préférence inférieure à 325K. Une température Tg inférieure à 270K peut être nécessaire s'il est désiré d'éviter l'utilisation de solvants organiques de coalescence.

Les copolymères "acryliques" préférés pour des liants polymères filmogènes comprennent des copolymères de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle ou de 2-éthylhexyle comme monomères

30 stériquement volumineux, copolymérisés facultativement comme indiqué plus haut. Les copolymères "vinyliques" préférés pour des liants polymères filmogènes comprennent des copolymères d'acétate de

vinyle avec un monomère volumineux qui consiste habituellement en vinyle "Versatate" ou un monomère acrylique volumineux précité auxquels on peut éventuellement ajouter les mêmes monomères acides. Les copolymères "styréniques" préférés pour des liants polymères filmogènes comprennent des copolymères de styrène, l'acrylate de butyle ou de 2-éthylhexyle servant de monomères volumineux avec facultativement une quantité de monomères acides, comme ci-dessus.

La présence de l'initiateur radicalaire à une température de 70 à 90°C provoque la polymérisation des monomères insaturés en produisant des chaînes qui sont d'une certaine manière associées chimiquement à l'amidon modifié. Il a été trouvé que cette association permet l'utilisation d'une plus faible proportion des monomères stériquement volumineux (qui sont relativement coûteux) sans perte d'aptitude à appliquer la peinture aux températures ambiantes.

On a également remarqué que la résistance à l'eau du revêtement sec de peinture peut être améliorée davantage en ajoutant un agent tensio-actif anionique à la dispersion aqueuse de l'amidon modifié, bien que les agents tensio-actifs engendrent habituellement une sensibilité à l'eau.

Une dispersion aqueuse du liant polymère filmogène contenant de l'amidon est aisément convertie en une composition de revêtement en agitant cette dispersion conjointement avec l'ensemble des autres constituants de la composition à l'exception d'un quelconque agent structurant consistant en un chélate. Si une composition structurée dont la structuration au moyen d'un chélate est désirée, le chélate doit être incorporé sous agitation juste avant de conditionner la composition dans des pots de telle sorte que la structure de gel se développe dans le pot. Les plus importants des autres constituants sont les pigments et les opacifiants (habituellement dioxyde de titane du type rutile ou des particules d'un polymère organique comportant des vides) et également des diluants qui sont des particules solides servant à espacer les pigments et opacifiants. Des diluants classiques sont la chaux, le calcaire, le kaolin et le talc. De la silice peut également être présente comme agent de finition mate. Il est également possible d'omettre l'opacifiant pour produire un vernis ou une teinture pour le bois. Les compositions de revêtement ont de préférence une viscosité « Rotothinner » (à faible cisaillement) de 0,15 à 2,0 Pa.s et une viscosité déterminée au moyen d'un appareil à cône et plateau (fort cisaillement) de 0,03 à 0,5 Pa.s, toutes ces viscosités étant mesurées à 25°C en utilisant des techniques spécifiées plus loin dans le présent mémoire. Une composition structurée thixotrope a de préférence une résistance de gel à une semaine au moins égale à 50 g.cm.

Pour préparer cette peinture aqueuse, nous avons procédé de la façon suivante décrite ci-après. L'amidon naturel est modifié en l'oxydant légèrement pour introduire des groupes acides carboxyliques, que l'on peut ensuite convertir en un sel inorganique. Un initiateur radicalaire est ajouté à une dispersion aqueuse de l'amidon modifié, puis les monomères insaturés sont introduits dans la dispersion, en présence d'un agent tensioactif anionique. Cette dispersion est soumise à une température qui provoque la copolymérisation des

monomères pour produire des chaînes de monomères copolymérisés associés chimiquement à l'amidon modifié de manière à créer alors le liant polymère filmogène contenant de l'amidon. On produit ainsi le liant polymère filmogène qui peut être mélangé aux autres constituants de la composition.

5 Ce procédé peut être mis en œuvre avec succès sous la pression ambiante, sous réserve que les monomères soient différents de l'éthylène ou du 1,3- butadiène qui sont gazeux sous les pressions ambiantes aux températures classiques de copolymérisation.

Nous vous joignons ci-après quelques exemples réalisés dans le cadre de ce développement. Dans les exemples :

- 10 - La résistance à l'eau a été déterminée en termes de perte de résistance au frottement en milieu humide mesurée par la perte de peinture en grammes déterminée suivant la norme British Standard BS 7719 1994, mais effectuée sur des revêtements secs de peinture qui sont âgés de seulement une semaine.
- 15 - La viscosité "Rotothinner" (à faible cisaillement) est mesurée en utilisant l'appareil "Rotothinner" Sheen qui est décrit dans la Sheen Data Sheet sur les appareils "Rotothinners" disponible à l'adresse indiquée ci-dessous. Les mesures sont également effectuées à 25°C. La viscosité "Rotothinner" correspond à la viscosité de la peinture lorsqu'elle est versée hors d'un pot ou lorsqu'elle est chargée sur une brosse.

20 La viscosité déterminée au moyen d'un appareil à cône et plateau (fort cisaillement) est mesurée suivant l'essai ASTM D 4287-88 à 25°C. La viscosité déterminée au moyen d'un appareil à cône et plateau dans des conditions de fort cisaillement correspond à la viscosité de la peinture lors de son application à la brosse.

La résistance du gel est mesurée en utilisant un appareil d'essai de résistance de gel Sheen fourni par Sheen Instruments Limited de Kingston, Surrey, Angleterre, et décrit dans leur prospectus référence 414. La mesure est effectuée à 25°C en utilisant une pale de 4 x 2 cm.

25 **EXEMPLE 1**

Préparation d'un liant polymère filmogène et d'une peinture lorsque l'amidon consiste en un amidon modifié dérivé de la pomme de terre :

A) Préparation dudit liant :

30 64 g d'un amidon modifié du commerce, qui consistait en une marque d'amidon granulaire légèrement oxydée de pomme de terre considérée comme contenant 1 à 10 groupes acide carboxylique pour 100

groupements glucose ont été ajoutés par un entonnoir à 440 g d'eau froide (20°C) dans un ballon à reflux conjointement avec 1,2 g de tampon à l'acétate de sodium. L'entonnoir a été lavé avec une quantité supplémentaire de 44 g d'eau qui a été introduite dans le ballon. Le ballon a été chauffé sous agitation à 85°C pendant 30 minutes pour solubiliser l'amidon.

- 5 On a laissé le contenu du ballon refroidir à 65°C, puis on a ajouté 37 g de monomère acétate de vinyle en mélange avec 9 g de monomère vinyle "Versatate" et d'un monomère acide, comme monomères de formation du liant polymère filmogène et on a agité le contenu pendant 10 minutes. Puis 1,2 g d'initiateur radicalaire consistant en persulfate d'ammonium dissous dans de l'eau a été ajouté au contenu qui a été ensuite chauffé à 80°C sous agitation pendant une période de temps de 35 minutes pour produire un polymère d'ensemencement. La température a été ensuite élevée à 85°C et 334 g d'acétate de vinyle, 83 g de vinyle "Versatate" et 1,3g de persulfate d'ammonium dans de l'eau ont été introduits progressivement dans le ballon, sous agitation, en un temps de 3 heures.

Au cours de cette période de temps, les monomères de formation ont copolymérisé et se sont greffés sur l'amidon modifié. La quantité de monomères de formation représente 3% du poids total du liant.

- 15 Les groupes acides carboxyliques sur l'amidon ont été convertis en sel d'ammonium en raison de la présence du persulfate d'ammonium.

Enfin, une quantité supplémentaire de 0,54g de persulfate d'ammonium dans de l'eau a été introduite dans le ballon en un temps de 10 minutes tout en continuant l'agitation à 85°C, afin d'achever le procédé de copolymérisation et de greffage. Puis on a laissé le contenu du ballon refroidir à 70°C et on a ajouté 1g d'hydroperoxyde de tertio-butyle dans de l'eau.

En outre, un refroidissement à 60°C a été effectué et 1 g de métabisulfite a été ajouté, puis un refroidissement a été effectué à température ambiante (18°C).

Il a été trouvé qu'il s'est formé une dispersion aqueuse stable de copolymère filmogène contenant 10 % en poids de l'amidon oxydé. Le constituant "vinylique" du polymère contenant de l'amidon servant de liant avait une température de transition vitreuse (Tg) théorique, déterminée par l'équation de Fox, de 303K et le procédé total a été mis en œuvre sous la pression ambiante.

B) Préparation d'une peinture structurée :

Le liant polymère filmogène ainsi obtenu a été converti en une peinture bâtiment, de la manière suivante :

Une base de broyage a été préparée en agitant 69,7 g de dioxyde de titane de type rutile en particules, 1,6 g d'une argile structurante consistant en bentonite et 15,3 g d'un diluant consistant en carbonate de calcium

en particules dans 88 g d'eau contenant 1,1 g de dispersant consistant en un polycarboxylate et 5,3g d'alcool benzylique.

L'agitation a été effectuée en utilisant un agitateur pendant 30 minutes, à grande vitesse fonctionnant à 3000 tr/min minutes. Puis l'agitation a été ralentie. A 52 g d'eau et 3,2 g d'épaississant cellulosique ont été ajoutés progressivement en un temps de 5 minutes, puis une agitation a été effectuée à 3000 tr/ min pendant 10 minutes.

De l'ammoniac a été ajouté à 230 g d'une dispersion aqueuse du liant polymère filmogène obtenu à l'étape A, de manière à engendrer un pH égal à 8. La base de broyage a été ensuite ajoutée progressivement à la dispersion en un temps de 30 minutes, en agitant à 300 tr/min.

- 10 Après l'addition de la base de broyage, 30 g de pigment organique blanc comportant des vides "Ropaque" ont été incorporés par agitation au mélange et ont été suivis par 2,5 g d'agent structurant consistant en un chélate de zirconium. Le mélange a été laissé au repos pendant 15 minutes, puis a été versé dans des pots dans lesquels il a développé une structure de gel et il s'est transformé en une peinture structurée aqueuse pour le bâtiment. La résistance du gel de la peinture au bout d'une semaine et la viscosité de cette peinture ont été mesurées et les résultats sont présentés sur le tableau 1, conjointement avec la détermination de la stabilité à l'eau de cette peinture, mesurée en utilisant la technique de frottement de la norme British Standard 7719 :1994.

EXEMPLE 2 : Amidon oxydé de maïs cireux. Le mode opératoire de l'exemple 1 a été répété, sauf que l'amidon oxydé de pomme de terre a été remplacé par un autre type d'amidon oxydé.

- 20 **EXEMPLE 3 :** Utilisation d'un agent tensio-actif anionique

Préparation du liant polymère

55 g de l'amidon modifié de pomme de terre de l'exemple 1 ont été ajoutés par un entonnoir à 398 g d'eau froide (20°C) dans un ballon à reflux conjointement avec 1,2 g d'acétate de sodium et 4,9 g d'une marque d'agent tensio-actif anionique. Le contenu du ballon a été chauffé à 85°C sous agitation et 3,1 g de persulfate d'ammonium dans de l'eau ont été ajoutés. La température a été maintenue à 85°C sous agitation pendant 30 minutes, temps pendant lequel une faible dégradation s'est produite au cours du temps. Puis on a laissé la température s'abaisser à 65°C. 46 g du mélange de monomères de formation de l'exemple 1 ont été ajoutés au contenu et le mélange a été maintenu à 65°C pendant 10 minutes. Une quantité de 0,8 g de persulfate d'ammonium dans de l'eau a été ajoutée et la température a été portée à 80°C avec agitation en un temps de 35 minutes pour produire un copolymère d'ensemencement similaire à celui de l'exemple 1 et de nouveau les groupes acides carboxyliques sur l'amidon étaient convertis en le sel d'ammonium en

raison de l'utilisation de persulfate d'ammonium.

Le copolymère d'ensemencement ayant été produit, le mode opératoire de l'exemple 1 a été ensuite répété, sauf que 328 g d'acétate de vinyle, 82 g de vinyle 'Versatate' et de monomère acide, ainsi que 4,9 g de l'agent tensio-actif anionique ont été ajoutés. La quantité de monomères de formation par rapport à la quantité totale de liant formé est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'exemple 1. Il a été trouvé ensuite que la proportion de vinyle "Versatate" peut être réduite avec une augmentation correspondante de la quantité d'acétate de vinyle sans affecter suffisamment la Tg du liant polymère pour entraver l'application aux températures ambiantes.

Le polymère contenant environ 15% en poids d'amidon oxydé, servant de liant, qui a été ainsi obtenu a été ensuite utilisé pour préparer une peinture structurée comme dans l'exemple 1. Un revêtement sec de la peinture produite s'est révélé être plus opaque que celui de l'exemple 1 et il a été trouvé que sa sensibilité à l'eau a diminué notablement, en donnant une valeur de lecture d'essai de frottement British Standard seulement égale à 1,6 mg/cm² au bout d'une semaine.

EXEMPLE 4 : Amidon naturel de pomme de terre, ayant subi une dégradation enzymatique non oxydante

EXEMPLE 5 : Amidon qui a été traité selon l'enseignement du document US 5 000 000.

EXEMPLE 6 : Une peinture aqueuse thixotrope a été préparée conformément à la partie b) de l'exemple 1, sauf que le polymère contenant de l'amidon, servant de liant, a été remplacé par un copolymère acétate de vinyle/vinyle "Versatate" classique contenant 20 % en poids de vinyle "Versatate".

EXEMPLE 7 :

Le mode opératoire de l'exemple 1 pour préparer le liant a été repris en utilisant comme monomères de formation l'acétate de vinyle en mélange avec du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle, et de l'acide acrylique, la quantité totale des monomères de formation représentant 10% en poids du liant. De la même façon que dans l'exemple 1 partie b) une peinture structurée est préparée et les caractéristiques obtenues sont données dans le tableau 1.

Nous joignons à cette note le document US 5,000,000 cité dans le cadre de l'un des exemples pré-cités si cela peut vous être utile. Nous joignons également le document EP 0 200 00, à toutes fins utiles.

Nous vous signalons, par ailleurs, que la formulation de l'exemple 7 a été transmise il y a 8 mois à un organisme extérieur Elle accompagnait un abrégé très court et général sur l'intérêt des liants respectueux

de l'environnement, en vue de participer à un congrès sur les peintures écologiques qui est prévu le 27 juin prochain à Paris. Lors de ce congrès, nous exposerons l'ensemble des résultats contenus dans cette note.

Nous vous demandons donc, sur la base de ces informations, de nous conseiller et de protéger au mieux nos résultats.

5

10

TABLEAU DE RESULTATS

Exemple	Type d'amidon	Résistance du gel Pa.s	Viscosité Rotothinner (faible cisaillement) Pa. s	Viscosité cône et plateau (fort cisaillement) Pa.s	Résistance au frottement en milieu humide BS mg/cm ²	Stabilité après 5 mois
1	Oxydé, de pomme de terre	90	0,6	0,1	3,3	Stable
2	oxydé, de maïs cireux	70	0,5	0,1	2,8	Stable
3	Oxydé, de pomme de terre, plus un agent tensio-actif anionique	130	0,5	0,1	1,6	Stable
4	à dégradation enzymatique, de pomme de terre	75	0,5	0,1	3, 0	Floculée
5	hydroxypropylé, de pomme de terre	30	0,5	instable	7,5	Instable dans des conditions de fort cisaillement
6	*classique (copolymère acétate de vinyle/20 % en poids de vinyle "Versatate »)	150	0,6	0,1	1,9	Stable
7	Oxydé de pomme de terre	110	0,6	0,1	6,1	Début de floculation

Résistances du gel et viscosités mesurées au bout d'une semaine

United States Patent [19J][II] **5,000,000**[45] Dec. 17, 1992

[54] STABLE, LIQUID STARCH GRAFT
COPOLYMER COMPOSITION

[75] Inventors:

[73] Assignee:

[21] Appl. No.: 100,000

[22] Filed:

[51] Int. Cl.³ D06M 15/22

[52] U.S. Cl. 252/8.6; 8/115.6;
260/17.4 GC; 260/17.4 ST; 427/389.9

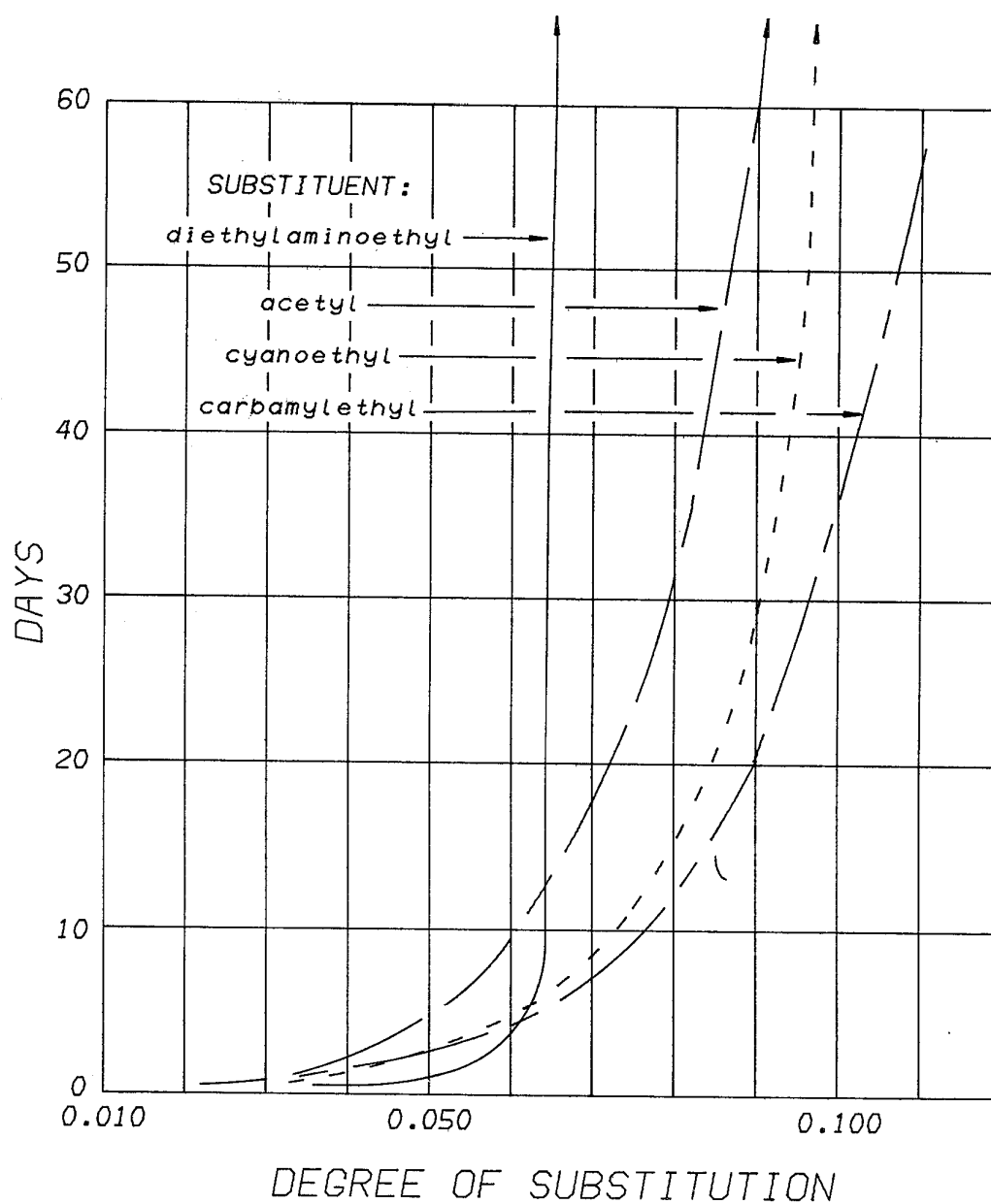
[58] Field of Search 260/17.4 GC, 17.4 ST;
427/389.9; 28/169; 8/115.6; 252/8.6

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

Figure 1

DAYS TO A 100% INCREASE IN VISCOSITY



BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

5

This invention relates to liquid polymeric compositions comprised of graft copolymers of starch and vinyl monomers. The compositions have high solids contents (25% by weight or greater) and are stable (show no excessive increase in viscosity and remain homogeneous) over extended periods of time. This invention also relates to processes for the production of the compositions and to processes using said compositions.

10

2. Initiators for Graft Polymerization

15

The production of graft copolymers of starch and vinyl monomers initiated by inducing free radicals on a starch is well known. Reviews have been published by J. C. Arthur, Jr. (Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. 2, Academic Press, London & New York, pp. 1-87, 1970) and by G. F. Fanta (Block and Graft Copolymers, Vol. 1, John Wiley & Sons, London & New York, pp. 1-45, 1973).

20

A number of chemical activators are known. U.S. Pat. No. 3,138,564 to Borunsky discloses graft polymerization of 1,3 butadiene and acrylonitrile to starch using ozone and Fe(II). British Pat. No. 869,501 discloses the production of starch graft polymers utilizing polymerization initiators such as hydrogen peroxide, organic peroxides, hydroperoxides and dilute solutions of ceric ions. Yields may be improved by the use of an activator for these initiators such as mild reducing agents, e.g., ferrous ammonium sulfate, sodium formaldehyde sulfoxylate and the like. C. E. Brockway (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem., pp. 502-508, 1967) and U.S. Pat. No. 3,061,471 to Brockway et al. and 3,061,472 to Brockway disclose the use of hydrogen peroxide to graft polymerize various vinyl monomers onto starch. Additionally, C. E. Brockway, (J. Polymer Sci.: Part A, Vol. 2, pp. 3721-3731, 1964) discloses use of hydrogen peroxide to graft polymerize methyl methacrylate to starch. For the most part these initiators are nonspecific and induce homopolymerization of single monomers and copolymerization of monomer mixtures as well as the desired graft polymerization of monomer and monomer mixtures to the starch. This produces products which tend to separate on storage.

25

30

35

40

Such problems can be minimized or avoided by the use of a Cerium(IV) initiator. Although some homopolymerization has been reported using Cerium(IV) by Fanta, et al. (J. Appl. Polymer Sci., Vol. 10, pp. 919-937, 1966) the most important pathway for Cerium(IV) initiation of free radicals as outlined by Fanta (Block and Graft Copolymers, Vol. 1, p. 3, Ed. R. J. Ceresa, John Wiley & Sons, London & New York, 1973) would be expected to give graft copolymers to the exclusion of any homo- or copolymers. Extensive use has been made of this system to graft vinyl monomers to starch.

10 STARCHES AND MONOMERS

The use of a number of vinyl monomers with modified and unmodified starches both granular and gelatinized (pasted) as starting materials to prepare starch graft copolymers is known. U.S. Pat. No. 3,061,472 to Brockway discloses thin-boiling starches such as hypochlorite-oxidized and acid modified starches, starch ethers, starch acetates and enzyme-converted starches polymerized with an acrylic ester of an alkanol. The products have utility in sizing hydrophobic fibers. U.S. Pat. No. 3,095,391 to Brockway et al. teaches the use of granular unpasted starch, granular hypochlorite-oxidized starch, acid modified granular starch prepared by heating an acidified aqueous suspension of granular starch below the pasting temperature, granular starch reacted with ethylene oxide, and granular starch reacted with vinyl acetate as suitable materials for polymerization with vinyl monomers including vinyl acetate, ethyl acrylate, styrene, methacrylic acid, the butyl esters of acrylic and methacrylic acids, methyl methacrylate, acrylonitrile, acrylamide, 4-vinyl pyridine and diethylaminoethyl methacrylate. The products have utility as adhesives, flocculants and sizes.

GRAFT COPOLYMER COMPOSITIONS

The graft copolymerization reactions are usually carried out in aqueous media with the resulting compositions being obtained as aqueous dispersions or latices. Since the valuable and useful portion of such a latex is the graft copolymer portion of the dispersion it is desirable that the compositions be prepared at the highest practicable solids level. Furthermore, if the latices are to have any useful life they must be stable. That is, the dispersions should not separate into two or more phases or undergo any excessive increase in viscosity within the periods required for commercial usage. Such problems when producing polymer compositions from the previously known starches have been noted in U.S. Pat. No. 3,984,361 where gelatinized cationic starches polymerized with a vinyl monomer to form aqueous dispersions are stabilized by sonification and in U.S. Pat. No. 4,029,616 where aqueous dispersions of pullulan polymerized with an ethylenic compound are distinguished from those based on starch by exhibiting stability and not undergoing gelation or "aging".

SUMMARY OF THE INVENTION

5 The compositions of this invention are stable aqueous dispersions, which remain homogeneous and liquid for a period of at least 60 days at normal storage temperatures, comprised of at least 35% by weight of a modified starch graft copolymer of at least one vinyl monomer and a derivatized and thinned starch. The derivatized and thinned starch has a degree of substitution of at least 0.05 and an intrinsic viscosity of not less than 0.12 deciliters per gram (dl/g). The starch/monomer ratio of the graft copolymer is less than about 100/25 by weight, dry solids.

This invention also encompasses processes for producing the graft copolymers.

15 The starch graft copolymer compositions thus described do not have the problems of phase separation, undue increase in viscosity upon storage, and gelation inherent in those produced by prior processes. The nature of the compositions is such that they are readily diluted to the desired solids levels. Consequently, the high starch content of these compositions adds considerable commercial value to them since problems associated with storage and transportation of unnecessary amounts of water are greatly reduced.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

The sole FIGURE depicts the improvement in the stability of the final starch graft copolymer latex appearing at degrees of substitution of the starch of from about 0.05 to 0.1.

UTILITY

The stable dispersions of the invention can be used as an ingredient in coatings such as paints.

OBJECTS OF THE INVENTION

It is an object of this invention to provide starch graft copolymer dispersions which remain liquid and show no excessive increase in viscosity under normal conditions of storage.

35 It is a further object of this invention to provide such starch graft copolymer dispersions at high solids contents.

A still further object of this invention is to provide processes for the production of the starch graft copolymer dispersions described.

It is also an object of this invention to provide coating compositions based on the starch graft copolymers described herein.

5

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The novel starch graft copolymer dispersions of this invention are prepared by derivatizing and thinning a granular starch, followed by graft polymerization thereto of a vinyl monomer or monomers initiated by a free radical initiator which acts to initiate polymerization onto the starch to the substantial exclusion of the initiation of homo- or copolymers of the vinyl monomer or monomers. It is preferred that the starch remain granular (insoluble) after the derivatization step.

It is especially preferred that the graft copolymer dispersions be prepared by a sequential series of steps comprising: forming a granular derivatized starch; thinning the starch; and then graft polymerizing at least one vinyl monomer onto the starch by means of a free radical initiator which acts to initiate graft polymerization onto the starch to the substantial exclusion of homo- or copolymerization of the vinyl monomer or monomers.

20

For optimum results the derivatized and thinned starch should be free of substances which interfere with the graft polymerization of the starch or the properties of the final dispersion. The derivatization step may introduce reagents, salts or by-products which have such effects. Such substances can readily be removed by washing the derivatized starch provided that the starch remains in granular form. Minor degrees of solubility can be tolerated in the granular starch since these are readily repressed by the addition of a water miscible organic liquid, such as ethyl alcohol, to the wash water.

The starch can be thinned by chemical means such as acid hydrolysis, followed by derivatization while keeping the starch in granular form. Likewise, the starch may first be derivatized and the granular product thereafter gelatinized and thinned. A combination of acid and enzyme thinning may also be employed. When derivatization is the first step it is preferred that thinning be accomplished by enzymatic means.

A further consideration is that the derivatized starch should be readily gelatinized and dispersed in water to facilitate the subsequent polymerization reaction.

Also, since the viscosity of the thinned derivative affects the viscosity of the final starch graft copolymer dispersion the viscosity of the starch derivative should be selected to keep the viscosity of the final dispersion consistent with its desired solids content.

PREPARATION OF THE STARCH DERIVATIVES

The starches applicable to the production of the derivatized and thinned starches of this invention are those such as corn starch, wheat starch, potato starch and the like. Corn starch is preferred.

The preparation of starch derivatives is well known. However, we have found that to produce starch derivatives with the properties which lead to stable dispersions upon graft polymerization with vinyl monomers it is necessary to control the degree of substitution. The type of substituent also has an effect on the stability of the dispersions. Likewise, it is necessary to control the degree of thinning of the starches if optimum physical properties, such as tensile strength and abrasion resistance, of the copolymers are to be achieved.

DEGREE OF SUBSTITUTION

At the same degree of substitution bulky and charged substituents on the starch tend to provide relatively more stable dispersions than small or uncharged substituents. Any substituent which does not interfere with polymerization and which provides starch derivatives exhibiting stable viscosities at a content of about 35% to 45% by weight is a suitable substituent. These include anionic, cationic and non-ionic substituents. The preferred substituents are of the cationic and non-ionic types. Carbamylethyl, alkyl, benzyl and benzalkyl starch derivatives are exemplary of the non-ionic derivatives. The dialkylaminoalkyl substituent exemplifies the cationic derivatives.

The preferred starch derivatives are those with hydroxyalkyl, cyanoalkyl, dialkylaminoethyl, and acyl substituents. The most preferred are the hydroxyethyl, cyanoethyl, diethylaminoethyl, carbamylethyl and acetyl derivatives.

The degree of substitution chosen will affect the rate of change in viscosity of the dispersion produced by graft polymerization. With higher degrees of substitution dispersions which do not double in viscosity in 30 months can be prepared. However, most industrial applications do not require such extremely stable latices. The practical considerations are that the final dispersions should not become so viscous that they are difficult to handle or must be thinned to a solids level too low for the intended use. The initial viscosity of the polymeric dispersion will depend upon the initial viscosity of the starch dispersion and this viscosity is related to the solids content of the starch dispersion. Increasing solids content increases the initial viscosity of the polymeric dispersion. Consequently, if a low solids content is adequate for the intended use the polymeric dispersion may be prepared at low solids content and consequent low initial viscosity thereby permitting greater increases in viscosity during storage without becoming unduly viscous.

The degree of substitution of a derivatized starch is not proportionally related to the properties which impart improved viscosity stability to the polymeric dispersions. At low degrees of substitution (about 0.02) there is little effect on viscosity stability of the dispersion obtained by graft copolymerization of the derivatized starches with vinyl monomers. However, dependent upon the type of substituent, a dramatic and unexpected improvement in the stability of the final starch graft copolymer latex appears at degrees of substitution of the starch of from about 0.05 to 0.1 as graphically illustrated in FIGURE 1. With a bulky and/or charged substituent such as the diethylaminoethyl radical, degrees of substitution above about 0.05 rapidly increase the stability. With the carbamylethyl radical a similar increase is seen at degrees of substitution above about 0.1. At degrees of substitution between 0.08 and 0.09 the cyanoethyl and acetyl derivatives show the same remarkable improvement in the stability of the final dispersion.

The starch derivatives of this invention have a degree of substitution of at least about 0.05. The maximum degree of substitution is limited only by practical considerations. It is desirable that the starch derivative be free of unreacted reagent, salts and by-products before polymerization. This is most economically done by washing the derivative and this is facilitated if the starch remains in the granular form and is not solubilized by excessive derivatization. Since higher degrees of substitution usually increase the solubility of the derivatives the degree of substitution selected should be consistent with removal of the reagent, salts and by-products.

The preferred range of degree of substitution is from about 0.05 to about 0.4 and the range from about 0.06 to about 0.2 is especially preferred.

THINNING OF THE DERIVATIZED STARCH

The starch derivatives useful in the practice of this invention are those that can be gelatinized and thinned. Thinning may be accomplished by known means such as acid hydrolysis or enzyme treatment. Thinning by enzymatic means such as alpha-amylase is preferred.

The degree of thinning of the starch, as determined by the intrinsic viscosity, is an important aspect of this invention, since it determines the initial viscosity of the starch graft copolymer dispersion, all other factors being equal. As a rule of thumb, the final starch graft copolymer dispersion will have an initial viscosity roughly 2 to 4 times that of the thinned starch derivative. The degree of thinning also affects the tensile properties of the products, which properties are an important consideration in such uses as paper coatings and textile sizes. These properties become much diminished when the intrinsic viscosity of the thinned starch falls below about 0.12 dl/g. There is no upper limit on the intrinsic viscosity other than that imposed by the necessity for obtaining a good dispersion and adequate mixing during the

polymerization reaction. As is well-known, these factors are also a function of the equipment in which the polymerization reaction is conducted. A further factor, as previously discussed, is the initial viscosity of the intended product. Some thinning is, however, required to produce satisfactory products at the 35% and greater total solids levels contemplated by this invention.

As previously noted the degree of thinning is related to the tensile properties of the final graft copolymer. For example, free films of a graft copolymer prepared from a cyanoethyl starch with a degree of substitution of 0.161 thinned to intrinsic viscosities (dl/g) of about 0.10, 0.14, 0.18 and 0.27 and polymerized with ethyl acrylate demonstrate that relatively small changes in intrinsic viscosity can have a substantial effect on the physical properties of the graft copolymer. A free film cast from the copolymer obtained from the starch thinned to an intrinsic viscosity of about 0.10 dl/g had a tensile strength of about 1,470 g/mm@2. However, when the same starch was thinned to an intrinsic viscosity of about 0.14 dl/g a film from a copolymer prepared from that starch had a tensile strength greater than 2,000 g/mm@2. The tensile strength showed no marked increase above this value as the intrinsic viscosity increased but slowly diminished to about 1,950 g/mm@2 at an intrinsic viscosity of about 0.18 and to about 1,870 g/mm@2 at an intrinsic viscosity of about 0.27 dl/g.

Similar changes in abrasion resistance appeared when the copolymers were applied to a 50%/50% cotton-polyester blend yarn and the cycles to 11 breaks were measured on a Walker (T.M.) Abrader. With the copolymer prepared from the starch thinned to an intrinsic viscosity of about 0.10 only about 820 cycles were required for 11 breaks. However, when the copolymer was prepared from the starch thinned to about 0.14 dl/g the number of cycles required for 11 breaks rose above 1,100. The number of cycles for 11 breaks remained greater than 1,100 when the starch was thinned to an intrinsic viscosity of about 0.18 and used for a copolymer and fell to about 1,000 when the starch was thinned to an intrinsic viscosity of about 0.27 and used for a copolymer.

The preferred range of intrinsic viscosity of the thinned starches is from about 0.12 to about 0.28 dl/g. For optimum tensile properties of the graft copolymers the range of intrinsic viscosities from about 0.13 to about 0.21 dl/g is especially preferred.

Use of the Derivatized Starches to Prepare Stable Aqueous Dispersions of Graft Copolymers

Monomers

Any monomer polymerizable onto the derivatized and thinned starch through a free radical initiated reaction may be used to produce the starch graft copolymers. The monomer or combination of monomers should be chosen so that the starch graft copolymer dispersion produced comprises water insoluble graft copolymer particles dispersed in an aqueous continuous phase. In general these are vinyl monomers such as vinyl halides, vinyl esters,

vinyl ethers, alkylvinyl ketones, N-vinyl carbazole, N-vinyl pyrrolidone, vinyl pyridene, styrene, alkyl styrenes, acrylic acid, alkyl acrylates, methacrylic acid, alkyl methacrylates, acrylamide, substituted acrylamides, vinylidene halides, itaconic acid, 1-3 butadiene and the like. Among these, acrylonitrile, methyl methacrylate, vinyl acetate, 2-ethylhexyl acrylate, and the lower alkyl acrylates such as methyl acrylate, ethyl acrylate, and butyl acrylate are preferred when a single monomer is used to form the graft copolymer.

The especially preferred single monomers used to produce the starch graft copolymers are methyl acrylate, ethyl acrylate, and methyl methacrylate.

As is well known, combinations of two or more monomers can be polymerized together to form copolymers or block copolymers and such combinations can also be used to produce starch graft copolymers with the derivatized and thinned starches. When two or more monomers are polymerized with the starches the preferred monomers are, dimethylaminoethyl methacrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, methacrylic acid, and methyl methacrylate.

Polymerization Initiators

Any polymerization initiator that acts to initiate free radical polymerization on the derivatized and thinned starches to the substantial exclusion of initiation of homo- or copolymerization of the monomer or mixture of monomers utilized to form a starch graft copolymer is a suitable initiator.

Ceric ammonium nitrate is an example of such an initiator. This initiator may be used in amounts from about 0.5% to 8% by weight of the derivatized and thinned starch. Amounts below about 0.5% do not provide adequate initiation of the graft polymerization and are apt to result in sizeable amounts of unreacted monomer. Initiator levels from about 1.4% to 4% by weight of the starch are preferred.

The combination of hydrogen peroxide and acetate ion also is a useful initiator. Sodium acetate or glacial acetic acid may be used to supply the acetate ion. This initiator may be used at a pH in the range from about 2 to about 9 and at initiating temperatures of about 40 ° to 90 ° C. The mole ratio of acetic acid to hydrogen peroxide is about 2 and the amount of peroxide from about 0.5% to 2.0% based on the weight of the starch.

Polymerization

The amounts of monomer or monomers added will vary according to the properties desired in the final dispersion. The dispersions of this invention are distinguished by their high solids content. These dispersions have a solids content of at least 35% by weight, dry basis and,

preferably, at least 40% by weight, dry basis. The starch/monomer ratio may be about 100/25 by weight or less, dry basis and preferably is about 100/40 or less. The lower limit of this ratio is a matter of choice depending upon economic considerations and the intended viscosity of the final dispersion. As increasing amounts of monomer are incorporated in the dispersions the economic advantages of using the derivatized and thinned starch as a significant portion of the final copolymer are diminished.

In general, the starch/monomer ratio should be less than about 100/25. The preferred starch/monomer ratio is in the range from about 100/40 to about 100/200 by weight, dry basis. The especially preferred starch/monomer ratio is in the range from about 100/40 to about 100/100 by weight, dry basis.

The initial polymerization conditions should provide sufficient monomer to support the polymerization once it is initiated. This is readily accomplished in a conventional batch process where the monomer or monomers are added in a single increment. However, any mode of addition which will adequately utilize the initially generated free radicals without causing undue problems in temperature control will suffice; that is, the monomer or monomers may be added as a single increment, incrementally over the time of polymerization or continuously so long as the required conditions for polymerization are achieved. When mixtures of monomers are used they may be added as such to produce the conventional type of copolymer chain grafted onto the starch or may be added sequentially, individually or as discrete mixtures, to produce block copolymers grafted onto the starch.

The temperature at which the polymerization is carried out will depend upon the monomer system and catalyst used. Heating or cooling or a combination thereof may be required to achieve or maintain the desired polymerization temperature. Temperatures in the range from 0 ° to 100 ° C. may be utilized depending upon the catalyst and monomer system. Temperatures in the range from 25 ° to 80 ° C. are preferred. However, if a catalyst produces or requires a low pH prolonged exposure to such acidic conditions may result in excessive hydrolysis of the starch and adversely affect the properties of the final polymer.

Surfactants may be used to stabilize the dispersions during the polymerization or they may be added after the reaction is complete. When present during the polymerization the surfactant chosen should not interfere with the initiator system or otherwise adversely affect the polymerization reaction. Triton X-200 and Triton X-405 (Rohm and Haas Co.) are examples of surfactants that do not interfere with the polymerization reaction when the initiator is a cerium compound.

Coatings

The starch graft copolymer dispersions of this invention may advantageously be used in

water-based paints. All common fillers such as clays, calcium carbonate, titanium dioxide and similar materials as well as pigments may be used with the dispersions. Excessively cationic dispersions may flocculate the fillers. 50% or more of the adhesive element of these dispersions are /need to be derived from starch, The use of these dispersions provides distinct economic advantages as well as conserving expensive monomers derived from increasingly scarce fossil hydrocarbons. Moreover, the relatively high viscosity of the dispersions enables the formulation of coatings without the addition of thickeners.

Activity of Soluble Alpha Amylase.

The activity of soluble alpha amylase preparations was determined by a modification of Standard Test Method, AATCC 103, 1965 "Bacterial Alpha Amylase Enzymes Used in Desizing, Assay of" published in the 1967 Edition of Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists, Volume 43, pp. B-174 and B-175. The method was modified as follows: the buffer solution for the starch substrate was prepared dissolving 25.3 g of c.p. sodium hydroxide and 340 g of c.p. potassium dihydrogen phosphate in water and diluting the solution to 2 liters; 125 ml of the buffer solution was added to the cooled, pasted starch substrate before the substrate was brought to the 500 ml volume; the pH of the starch substrate was determined and, if necessary, adjusted to 6.20 ± 0.05 ; and a 0.025 molar calcium chloride solution, prepared by dissolving 11.1 g of anhydrous c.p. calcium chloride in water and bringing the volume to 4 liters, was used for enzyme sample dilutions. Results were converted to liquifons where one Bacterial Amylase Unit equals 2.85 liquifons.

Intrinsic Viscosity.

Intrinsic viscosity measurements were made on a number of 32% starch pastes previously liquified and thinned to Brookfield viscosities ranging from 40 cps to 30,800 cps. Measures of Reduced Viscosity were first obtained at five dilutions (0.5 g/100 ml, 1.0 g/100 ml, 1.5 g/100 ml, 2.0 g/100 ml and 2.5 g/100 ml) of each sample according to the procedures of Myers and Smith "Methods in Carbohydrate Chemistry", Volume IV, page 124-127, edited by R. L. Whistler, Academic Press, New York, 1964. Intrinsic viscosity values were then derived by extrapolating the reduced viscosity values obtained at the five dilutions to zero concentration.

The following formulas were used to calculate the reduced viscosity values. In these formulas t_0 =flow time in the Cannon-Ubbelohde viscometer for pure solvent (1.00 M NaOH Solution), t =flow time in the Cannon-Ubbelohde viscometer for the diluted starch solution made 1.00 M with respect to NaOH and C =concentration of the diluted starch in grams per 100 ml.

$$\text{Specific viscosity} = n_{sp} = (t - t_0) / t_0$$

$$\text{Reduced viscosity} = \eta_{red} = (n_{sp} / C)$$

Kjeldahl Nitrogen Analysis.

Kjeldahl analyses for nitrogen were done using the standard Analytical Method of the Corn Refiners Association, Number B-48.

5 Carboxyl Analysis.

Analyses for carboxyl groups were made using the standard Analytical Method of the Corn Refiners Association, Number C-22.

10 Acetyl Analysis.

Carboxyl groups were determined using the standard Analytical Method of the Corn Refiners Association, Number C-2.

15 Degree of Substitution.

The degree of substitution (D of S) was determined using the following formulas:

(a) Nitrogen-containing substituents

$$D \text{ of } S = \frac{(162) (\% \text{ Nitrogen})}{(100) (14) - (A) (\% \text{ Nitrogen})}$$

A = Molecular weight of the nitrogen-containing radical minus one

Cyanoethyl, A=53

Carbamylethyl, A=71

25 Diethylaminoethyl, A=99

(b) Acetyl-containing substituents

$$D \text{ of } S = \frac{(162) (\% \text{ Acetyl})}{(100) (43) - (42) (\% \text{ Acetyl})}$$

(b) Carboxyl-containing substituents

(c)

$$D \text{ of } S = \frac{(162) (\% \text{ Carboxyl})}{(100) (45) - (44) (\% \text{ Carboxyl})}$$

5

EXAMPLE I

10 This Example illustrates the preparation of a graft copolymer of the present invention by a batch process.

15 An amount of a starch slurry containing 287.3 g of starch (dry substance) was placed in a resin kettle equipped with an agitator and a thermometer. The slurry was heated to 43 ° C. and 34 ml of a solution containing 2.4 g of NaOH and 8.9 g of NaCl were added along with 28.7 g of Na₂ SO₄.

20 Then, 15.8 g of acrylonitrile were added and the reaction was allowed to proceed for 14 hours while maintaining a temperature of 43 ° C. The pH of the reaction mixture was then adjusted to 7 with 4.6 ml of 20° Bé muriatic acid, the product was filtered and the filter cake washed. The cyanoethyl starch had a D of S of 0.14 based on its nitrogen content.

25 The wet cake containing 300 g of cyanoethyl starch was suspended at a solids level of 32 percent in deionized water in a 2 liter resin kettle equipped with an agitator, thermometer, reflux condenser and nitrogen sparge. The pH of the suspension was adjusted to 7.5-7.8 and 3729 liquefons of alpha-amylase derived from B. subtilis were added. The cyanoethyl starch was gelatinized and thinned according to the following time temperature schedule:

Time, minutes	0	15	45	75	80	100
Temp., °C.	28	53	78	78	90	96

30 The alpha-amylase was inactivated at 96 ° C. and the thinned starch was cooled while sparging with nitrogen. The viscosity of the thinned starch was 260 cps.

35 After cooling the thinned starch to a temperature of 60 ° C., 10.7 g Triton X-200 (as purchased) and a mixture of 109.2 g of ethyl acrylate and 9.6 g of acrylonitrile were added. The temperature was lowered to 30 °-35 ° C. and 3.75 g of ceric ammonium nitrate dissolved in 50 g of deionized water were added.

After the exothermic reaction subsided, 1.2 g methacrylic acid was added at 40 ° C. and heating was continued to a temperature of 60 ° C. The reaction mixture was maintained at a temperature of 60 ° C. for 3 hours and then 0.5 g each of ammonium persulfate and sodium metabisulfite was incorporated into the reaction mixture to reduce the level of unreacted monomers. The mixture was maintained at 60 ° C. for an additional 50 minute period, cooled to room temperature and the pH adjusted to about 8.5 with a solution of 28 percent ammonium hydroxide (2.7 g).

The final preparation had a modified starch content of 39.2 percent by weight. The results set forth in the following table illustrate the viscosity stability of the copolymer.

TABLE 1

Period	Viscosity	(cps)
1st day	560	
3 days	588	
6 days	632	
10 days	660	
2 months	640	

EXAMPLE II

This example illustrates the preparation of a graft copolymer of the present invention using incremental addition of the monomers.

A starch slurry containing 2,954 g of starch (dry substance) was placed in a resin kettle equipped with an agitator and a thermometer. The slurry was heated to 43 ° C. and 350 ml of a solution containing 70 g NaOH and 265 g of NaCl per liter were added along with 295 g of Na₂ SO₄.

Thereafter, 162 g of acrylonitrile were added and the reaction allowed to proceed for 16

hours while maintaining the temperature at 43 ° C. The pH of the reaction mixture was then adjusted to 6.3 with 20 Be' muriatic acid, the mixture filtered and the filter cake washed. The cyanoethyl starch had a D of S of 0.14 based on its nitrogen content.

The wet cake containing the starch derivative was slurried with deionized water to 32 percent solids and 2,811 g of slurry were placed into a five liter resin kettle equipped with an agitator, thermometer, reflux condenser and nitrogen sparge. The pH of the slurry was adjusted to 7.5 and 11,187 liquefons of alpha-amylase derived from *B. subtilis* were added. The following time-temperature schedule was followed to gelatinize and thin the starch.

Time, minutes	0	5	10	15	20	25	30	35	47	49	51	81
Temp., °C.	21	32	43	54	65	69	73	78	78	88	96	96

The alpha-amylase was inactivated at 96 °C. and the thinned starch was cooled to 50 °-55 ° C. while sparging with nitrogen. The viscosity of the thinned starch was 365 cps. Triton X-200 in the amount of 73.5 g, 332 g of ethyl acrylate and 29.25 g of acrylonitrile (one-half of the total amount to be added) were added to the thinned starch. Then 22.5 g of ceric ammonium nitrate dissolved in 60 g of deionized water were added while the temperature was kept at 50 °-55 ° C. At a temperature of 75 ° C., 332 g of ethyl acrylate, 29.25 g of acrylonitrile and 7.2 g of methacrylic acid were slowly incorporated into the mixture over a one hour period following which the temperature of the reaction mixture was maintained at 75 ° C. for three hours. After the polymerization reaction was completed, 0.5 g each of ammonium persulfate and sodium metabisulfite were added to the reaction mixture to reduce the level of unreacted monomers and the pH was adjusted to about 8.5.

The final product had a modified starch content of 45% by weight. The results set forth in the following table illustrate the viscosity stability of the copolymer.

TABLE 2

Period	Viscosity (cps)
Fresh	980
1 day	968
2 months	1060
4 months	1440

EXAMPLE III

5 This Example illustrates the use of hydrogen peroxide plus acetate ion to initiate the graft polymerization of thinned, derivatized starch. Viscosities were determined at 24 ° C. using a Model 7.006 Nametre Viscometer (Nametre Co., Edison, N.J.) and converted to Brookfield Viscosity equivalents.

10 An amount of starch slurry containing 300 g (dry substance) of a cyanoethyl starch having a D of S of 0.11 was placed in a 2 liter resin pot equipped with an agitator, thermometer, reflux condensor and nitrogen sparge. To this slurry was added 0.120 g of Vanzyme 13, marketed by R. T. Vanderbilt, (20,000 liquifons per gram) and the pH adjusted to 6.7, with hydrochloric acid. The temperature of the slurry was raised to 75 ° C., held 45
15 minutes, then raised to 90 ° C. and held for 15 minutes to inactivate the enzyme. The viscosity of the thinned starch was 260 cps.

The thinned starch was cooled to 70 ° C. while sparging with nitrogen. Then 24 g of 28 percent solids Triton X-200 and 46 ml of a total of 137 ml of a monomer mixture containing 90 percent styrene and 10 percent acrylonitrile were added. The ratio of starch
20 to monomer was 100:40. There were then added 10 ml of glacial acetic acid, sufficient nitric acid to lower the pH of the reaction mixture to 2.6, and 10 ml of a 30 percent hydrogen peroxide solution. The temperature of the mixture was raised to 80 ° C. At the end of one hour, polymerization had started as shown by a blue color in thin layers of the mixture. The remaining 91 ml of the monomer mixture were added and the temperature of
25 the reaction mixture was raised to 90 ° C. and maintained there for 2 1/4 hours. The pH of the mixture was adjusted to 7.4 with ammonium hydroxide solution. The resulting liquid preparation had a modified starch content of 39.4 percent by weight. The initial viscosity of the preparation was 238 cps and after 4 months had risen to only 300 cps.

30 Dried films of the preparation on glass were clear and adherent.



Publication number: **0 200 000 A1**

12

EUROPEAN PATENT APPLICATION

21

22

30

43 Date of publication of application:

01.01.1992

84

54 **Rheological agents and thickeners.**

57 A rheological agent and thickener composition for aqueous systems, comprising a mixture of clay, such as hectorite, a synthetic polymer and a starch-type material. The mixture provides efficient thickening, sag resistance, spatter resistance and stability in water-based systems, particularly in latex-based coatings.

BACKGROUND AND SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to thickener compositions useful for thickening aqueous systems such as latex paints, and, more particularly, to rheological agents and thickeners for aqueous systems in the form of a mixture of clay, polymeric particles and starch-type materials which provides superior thickening efficiency, roller spatter resistance characteristics, and improved flow properties at substantially lower costs than with currently available thickeners.

Rheological additives are substances which, when added to a system, change the system's rheological properties such as flow, viscosity, leveling, sag resistance, settling and the like. These additives include rheology modifiers, viscosity modifiers, viscosifiers, thickeners, gellants, thixotropes, anti-sag agents, anti-setting agents, suspending agents, emulsifiers, thinners and surfactants.

Commercial thickeners for latex paints available today are mostly cellulose which thicken the water carrier of the paints. Such thickeners are relatively expensive and, at the same time, do not provide the necessary rheology to achieve better roller spatter resistance and flow properties.

Aqueous compositions which generally employ thickeners include paints and other coating compositions such as coatings for paper, inks, and the like. Most of these aqueous compositions require the use of a thickening material to improve rheological properties such as to obtain a proper viscosity in order to maintain pigments, binders and other solids dispersed, suspended or emulsified therein, to obtain suitable flow properties, and to obtain good compatibility.

Among the well known rheological additives are clays, organoclays, fumed silica, organic and polymeric thickeners. These rheological additives are described in Van der Watt and Godman in *Clay and Clay Materials*, Volume 9, page 568 (1960) and McCormick, Gok and Schulz, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Volume 17, page 730 (1989).

Clay minerals are a group of minerals essentially composed of hydrated aluminum silicates. Among these are montmorillonite, kaolin, illite, saponite, bentonite, hectorite, beidellite, stevensite, attapulgite and sepiolite. These minerals are described in *Applied Clay Mineralogy*, R.E. Grim, McGraw Hill, NY (1962). One important type of clay mineral is hectorite, which is obtained from various deposits. Hectorite deposits typically contain about 50% hectorite by weight, the other components being mainly calcite and dolomite and sometimes feldspar. The hectorite deposit is usually beneficiated by removing the impurities, for example, by preparing a water slurry, centrifugation, separation of the purified clay and drying the clay by various drying methods such as drum drying, oven drying or spray drying.

Among the polymeric rheological additives are guar gum, tragacanth gum, pectin, xanthan and alginate, which are natural thickeners, hydroxyethylcellulose and methyl cellulose, which are modified cellulose and synthetic polymers or copolymers of ethylenically unsaturated carboxylic acids and their ester derivatives, such as poly (acrylic acid), poly acrylamide and maleic anhydride-styrene copolymers. Such thickeners are described, for example, in U.S. Patent No. 4,507,426. U.S. Patent No. 3,769,257 describes the use of cellulosic ethers in latex based paints. U.S. Patent No. 4,558,079 describes the use of hydrophobically modified cellulosic materials as a thickener for joint compounds which are used in the construction of walls and ceilings.

Another type of synthetic thickeners is based on hydrophobically capping a water soluble polymer. For example, U.S. Patent No. 3,770,684 describes a thickener based on a water soluble polyether capped with insoluble hydrocarbon residues and their use in latex paint compositions. U.S. Patent No. 4,079,028 describes polyurethane-based copolymers which have hydrophobic end groups connected by hydrophilic polyether groups.

Polymeric thickeners and clay minerals have been used in formulations for various products. For example, U.S. Patent No. 4,657,943 describes a thickening agent useful in textile padding and oil drilling muds containing an acrylate polymer and an aluminum silicate, montmorillonite clay or bentonite which shows a synergistic effect in increasing the viscosity of the system under alkaline conditions. Thickeners are used in a host of products such as paints, varnishes, enamels, waxes, oil drilling fluids, inks, adhesives, sealants, cosmetics, paper coatings, textile backings, bath emulsion systems, cleaners and polishers and detergents.

An important use of thickeners is in latex paint compositions which are used extensively for coatings and decorations. It is desired that such coating systems will be flowing during their application, but that they do not sag after they have been applied. It is further desired that, while being applied, these coatings remain on the substrate and not spatter around the application area. It is still further desired that such coating systems will be stable at elevated temperatures and for a sufficient period of time, so that their properties do not change upon storage. The thickener may be added to the coating system either during

the grinding stage or after the pigment has been dispersed, i.e. as a post-additive. Polysaccharides such as hydroxyethyl cellulose, have dominated the latex paint thickener market almost since the inception of latex paint. Hydroxyethyl cellulose is a nonionic water soluble material that thickens and stabilizes many water-based paint systems. Hydroxyethyl cellulose, however, suffers from some disadvantages. For example, hydroxyethyl cellulose is costly, is subject to enzyme degradation and produces poor spatter resistance. Hydroxyethyl cellulose thickeners are subject to bacterial and enzyme attack which results in loss of viscosity and other flow properties, and therefore require use of anti-biodegradation preservatives in paint. Furthermore, the thickeners swell rapidly in water to form lumps which are not readily dispersed. The proper addition of hydroxyethyl cellulose thickeners requires, therefore, careful and slow addition, resulting in long mixing and dilution times, thereby adding steps to the coatings preparation process, which in turn increase the coatings processing cost.

The search has therefore continued for a thickener which (1) can be employed as a post-additive, directly to aqueous compositions, particularly latex paint compositions, (2) is less biodegradable, and (3) yields a lower cost/performance ratio with respect to the overall manufacturing and rheological properties of a latex paint composition into which it is incorporated, such as in addition to thickening action, spattering resistance, leveling and when compared to cellulosic materials.

One solution to this problem has been the development of a synthetic polymers in the form of a reaction product of methacrylic acid, methyl methacrylate and vinyl acetate in the proportions specified in U.S. Patent No. 4,226,754, the contents of which are specifically incorporated herein by reference. We have found, however, that thickener blends having higher concentrations of such synthetic polymers are both costly to use and often produce poor paint stability.

The synthetic polymers also require high concentrations to provide the required rheological properties. In many applications, the aqueous system containing the thickener is exposed to temperature in the range of 20 ° C to 100 ° C. The increase in temperature causes generally a decrease in viscosity and stability of the aqueous composition.

Smectite-type clays such as montmorillonite, bentonite, beidellite, hectorite, saponite and stevensite and a process for producing organophilic clay gellants using these smectite-type clays are described more specifically in U.S. Patent No. 4,742,098. Such clays, particularly hectorite, have been found useful in paints as thickeners as well as in polymeric thickeners, but to date these products have exhibited poor roller-spatter, poor efficiency characteristics or poor stability.

Attempts to improve the known rheological agents and thickeners by using blends of hectorite clay and polymeric particles have thus been unsuccessful in increasing stability, product efficiency, roller spatter resistance, easy dispersal and cost. For example, too much hectorite has been found to result in poor roller spatter resistance and low product efficiency, while too much polymeric material has been found costly and results in poor paint stability.

Thus, there has been and still is a need for a thickening composition which imparts increased viscosity, sag resistance, spatter resistance and heat stability to water based coatings systems. There is also a need for a low cost thickener which will be easy to utilize in various types of formulations, especially as a post additive, added directly to aqueous systems to impart these properties.

We have recognized that a third component in the clay-polymer mixture will lower the ratio of polymeric particles to clay and thereby achieve a cost effective, yet stable rheological agent which is also superior to the two component product. We further recognized that such an additional component must be a starch or a starch derivative, including chemical modifications to the starch through esterification, ethoxylation and carboxylation.

Starch is the principal component of most seeds, tubers and roots and is produced commercially from corn, wheat, rice, tapioca, potato, sago and other sources. Starch is a mixture of linear (amylose) and branched (amylopectin) polysaccharides. It is used extensively in the paper, textile and adhesive industries. Starch may be modified by oxidation of the hydroxyl groups to give aldehydes, ketones or carboxylic acids. Other derivatives are produced by etherification, esterification and graft polymerization. Hydroxy propyl and other hydroxyalkyl starches are used as additives in salad dressing and other food thickening applications.

It is an object of the present invention, therefore, to provide a composition containing an aqueous starch thickener for latex paints which provides increased viscosity and improves roller spatter resistance while maintaining good paint stability.

It is still another object of the present invention to provide an aqueous starch thickener composition which is less expensive than cellulosic thickeners and yet achieves increased product efficiency, while being easily dispersed in the grind and/or as water gel solutions.

The foregoing objects have been achieved in accordance with the present invention by the use of a clay/polymeric particle/starch mixture as rheological agents and thickeners for aqueous systems such as

latex paints and other latex systems.

The present invention is directed to a composition of matter in which the clay is smectite, including hectorite or spray-dried hectorite, which composition interacts with latex, pigments and the like to yield higher viscosity.

More specifically, the present invention relates to a thickener composition for water based systems comprising:

(i) a clay which includes smectite, montmorillonite, bentonite, hectorite, kaolin, illite, saponite, attapulgite, sepiolite and the like and mixtures thereof;

(ii) a starch which includes corn starch, wheat starch, rice starch, tapioca starch, potato starch, sago starch, yucca starch, barley starch and the like, derivatives thereof including modifications through ethoxylation, grafting and mixtures thereof;

(iii) a polymer or copolymer which is the polymerization product of ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer, modified ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer and/or vinyl or modified vinyl monomer such as vinyl acetate.

The composition of the present invention further utilizes polymeric particles and commercially-available LORAMA 3030 starch or another suitable starch such as corn, yucca, barley and potato starches and derivatives thereof, including modifications through esterification, ethoxylation and carboxylation.

The invention further relates to an aqueous coating system comprising latex, pigments, extenders and fillers and from about 0.05% to 15% thickener composition comprising a clay/starch/polymer composition.

The invention is also directed to a method for preparing the thickener composition and the coating system, comprising mixing the clay, the starch and the polymer to obtain a blend, and adding the blend either during the grinding step of the coating preparation or as a post-additive composition to the coating system.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

These and other objects, advantages and characteristics of the present invention will become more apparent from the following detailed description of presently preferred compositions.

We have discovered that a combination comprising of a clay, a starch and a polymer, provide thickening in water based systems and, particularly in water based latex paints. This combination also provides better heat stability and spatter resistance to such water based systems. A further advantage of this combination is its better atomizing upon spraying and its faster water release properties. This combination is also low in cost, both in raw materials and in processing cost.

The clay to be used in the thickener composition of the present invention may be hectorite, bentonite, montmorillonite, kaolin, illite, saponite, attapulgite, sepiolite and the like and mixtures thereof. The clay may be a clay deposit or a beneficiated clay and it may be dried in a variety of methods including oven drying, drum drying or spray drying. In a typical clay refining or beneficiating process, the clay deposit is first put into solution, then centrifuged, separated and dried. A grinding step may also be used to obtain particles of a particular size. Hectorite clay, in particular spray dried hectorite is used in a presently preferred embodiment of the invention.

The clay will be present in the thickener composition in an amount sufficient to provide the desired rheological properties when combined with the starch and the polymer. This amount typically can range from about 0.1 to about 99.9% by weight of the total thickener composition, but will preferably be about 10 to 90% or even more preferably 20 to 50%. The amount of the clay used will depend largely on the end use of the thickener. Considerations which will determine the amount of clay to be used involve the desired viscosity of the water based composition, its flow and leveling, and its sag resistance and spatter resistance, as well as its heat stability in any specific formulation.

The starch may be corn starch, wheat starch, rice starch, tapioca starch, potato starch, sago starch, yucca starch, barley starch and the like, derivatives thereof or modified starch, for example, through ethoxylation, grafting of various groups onto the starch. A corn starch such as the commercially available LORAMA 3030 starch is used in a preferred embodiment of the present invention. The starch will be present in the thickener composition in an amount sufficient to provide the desired rheological properties when combined with the clay and the polymer. This amount typically can range from about 0.1 to about 99.9% by weight of the total thickener composition, but will preferably be about 10 to 90% or even more preferably 20 to 50%. The amount of the starch used will depend largely on the end use of the thickener.

The polymer may be a polymer or copolymer which is the polymerization product of ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer, modified ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer and/or

vinyl or modified vinyl monomer such as vinyl acetate. The polymer will be present in the thickener composition in an amount sufficient to provide the desired rheological properties when combined with the clay and the starch. This amount typically can range from about 0.1 to about 99.9% by weight of the total thickener composition, but will preferably be about 10 to 90% or even more preferably 20 to 50%. The amount of the polymer used will depend largely on the end use of the thickener.

The thickener composition of the present invention may be used as a rheological additive in water based systems including paints, varnishes, enamels, waxes, oil drilling fluids, inks, adhesives, sealants, cosmetics, paper coatings, textile backing, bath emulsion systems, cleaners and polishers, detergent, joint compounds and mortars as well as other compositions which desirably contain a thickener composition. The thickener of the present invention is employed in such an amount sufficient to obtain the desired rheological properties, such as high viscosity at low shear rates, high modulus of elasticity, control of sagging of the fluid system and prevention of settling and hard packing of pigments, extenders and fillers present in the total composition containing the thickener.

The thickener composition generally will be used in a water based system. The amount to be used typically will be about 0.05 to 14% of the total weight of the system. Preferably the thickener composition will be present in an amount of about 0.1 to 5% of the total weight of the system (including water). For example, aqueous dispersions, emulsions, suspensions, solutions, slurries and the like may be thickened by the thickener composition.

In one presently preferred embodiment, the thickener composition of the invention is used in a latex based paint. A latex based paint formulation typically contains pigments, latex, extenders, fillers, water and other additives. These additives may include plasticizers, surfactants, preservatives, antifreeze agents, antifoam agents, coalescing agents, solvents and pH modifiers and combinations thereof. The additives may be present in the coating system in an amount of about 0.1 to 50% of the weight of the coating system.

A typical pigment is, for example, titanium dioxide. Typical latex materials may be vinyl type polymers such as polyvinylacetate. Typical extenders and fillers are calcium carbonate, talc, calcium sulfate, silica and the like. Formulations of these paints are well known in the art. A typical latex based paint formulation is shown in Table 1.

Table 1

Latex Paint Formulation			
Ingredient	Commercial Name	Description	Pounds
Water			332.0
Pigment	KRONOS 2101	Titanium dioxide	50.0
Extenders	Optiwhite	Aluminum silicate	200.0
	Atomite	Calcium carbonate	200.0
Preservative	Nuosept C	Proprietary	0.5
Surfactants	Triton N-57	Proprietary	4.0
	AMP-95	Amino methyl phenol	3.0
Defoamer	Nopco NXZ		3.0
Ethylene glycol			12.0
Latex	76 RES 661	Vinyl acetate latex	100.0
Ammonia			1.0
Water			200.0
Thickener			8.0
			<u>1113.5</u>

The thickener composition is prepared by mixing the clay, the starch and the polymer and agitating the mixture. The mixture may be further ground to obtain fine particle size as required for each system. The thickener composition can then be used as a rheological agent in any number of water based systems. The individual components of the thickener can be added separately to a water based system or after pre-mixing of the components. The thickener may be added in the grind of the coating system or after the coating system has been prepared.

The water based systems may be prepared by any conventional method including colloid mills, roller mills, ball mills, high and low speed dispersers and various types of mixers or blenders, at room temperature, or lower or higher temperatures.

The following examples are provided to further illustrate the invention, but are not meant to limit the scope of the invention in any way.

The composition according to the present invention, comprising equal portions of spray dried hectorite, LORAMA 3030 starch and the copolymer was incorporated in the paint formulation shown in Table 1. The paint exhibits the required rheological properties as known in the art. In addition to thickening, it also provides spatter resistance, heat stability, good atomizing and water release properties. These properties are summarized in Table 2. The rheological properties were measured according to the following tests:

Stormer viscosity is measured in Krebs Units (KU) with a Stormer Viscosimeter in accordance with ASTM D562. All systems were prepared so that they have a Stormer viscosity of about 90 KU.

An ICI Cone and Plate Viscometer is used to determine the viscosity in Poise at a shear rate of 10,000 sec⁻¹ in accordance with ASTM D-4287-83.

Sagging is the downward flow of the coating which results from gravity. Sag resistance was measured in mils with a Leneta multinotch applicator in accordance with ASTM D-4400-84, method A.

Leveling is the ability of the coating to flow into a continuous smooth surface. It is measured in accordance with ASTM D-4062-81.

Spatter resistance is the ability of the coating to remain on the substrate and not spatter around the application area. It was measured by applying the coating to a vertical surface using a standard paint roller. The speed of application was kept the same for all coating systems. The spatter falling off the roller is deposited on a black horizontal chart. Spatter resistance is compared visually and labeled as non spattering, slight, medium or poor.

Heat stability is tested by leaving the sample in an oven at 140°F for 14 days and recording the changes in the properties of the coating systems.

Table 2: Paint Properties

<u>Composition No.</u>	<u>Loading /Pounds</u>	<u>Stormer KU</u>	<u>ICI Poise</u>	<u>Sag</u>	<u>Leveling</u>	<u>Spatter Resistance</u>	<u>Heat Stability</u>	
							<u>Stormer</u>	<u>ICI</u>
1. SDH/STA/POL (33.3:33.3:33.3)	9	90	1.4	18	5	Slight	93	1.1
2. SDH/EDA/POL (40:35:25)	9	90	1.4	14	4	Slight	95	1.0
3. SDH/POL (50:50)	8	90	1.3	30	4	Moderate	Gelled	
4. SDH/POL (75:25)	11	98	1.4	16	3	Moderate	66	0.8
5. SDH/STA (75:25)	10	78	1.0	4	9	Moderate	NOT TESTED	
6. SDH	15	74	0.9	3	9	Note a	NOT TESTED	
7. STA	22	72	1.0	12	5	Poor	NOT TESTED	
8. POL	10	86	1.3	30	9	Slight-Moderate	NOT TESTED	
9. HEC	7	95	2.3	14	7	Poor	90	1.3

SDH - Spray dried hectorite
STA - Starch (LORAMA 3030)
POL - Polymer (Rheolate 1)
HEC - hydroxyethyl cellulose (Natrosol 250 HR)

Note a: Coating would not adhere to chart.

While each component does not impart the required coating properties, the specific combination of the three components together result in improved sag resistance, spatter resistance and heat stability. A combination of the clay with the polymer (Example 4) resulted in excellent sag resistance, but moderate spatter resistance and gelled in the oven, indicating poor heat stability. The system containing hydroxy ethyl cellulose (Example 9) exhibited good viscosity, sag resistance and heat stability, but had poor spatter resistance.

Although the invention has been described and illustrated in detail, it is to be clearly understood that the same is by way of illustration and example, and is not to be taken by way of limitation. The spirit and scope of the present invention are to be limited only by the terms of the appended claims.

RAPPORT DES EXAMINATEURS

EPREUVE ECRITE 1

Remarques générales sur la première épreuve écrite - secteur chimie/pharmacie

Il apparaît très nettement que les candidats qui ont proposé les meilleures revendications sont ceux qui ont fourni un effort de compréhension et d'analyse technique de l'invention et de l'art antérieur.

Corrélativement, les candidats qui ont cherché à éluder l'aspect technique de l'épreuve ont fourni :

1. une mauvaise délimitation de l'invention par rapport à l'état de la technique
2. une mauvaise définition de l'invention ce qui les a pénalisés fortement.

Concernant la portée des revendications, il semble utile de rappeler que les revendications doivent répondre à toutes les conditions de brevetabilité et notamment à l'exigence de nouveauté ET d'activité inventive. La recherche d'une protection la plus large possible ne doit en effet pas conduire à la position extrême consistant en une absence totale de protection pour défaut de nouveauté ou d'activité inventive des revendications principales.

Analyse de l'invention

Le sujet ne faisait pas appel à des connaissances chimiques particulières. Il était donc techniquement accessible à tous les candidats quelle que soit leur spécialité.

Le texte du client exprimait clairement le problème technique à résoudre et les solutions proposées.

Toutefois, après avoir déterminé le problème et les solutions, les candidats devaient définir l'invention à protéger en prenant en compte les notions de produit (composition), procédé et application, importantes en chimie.

Dans l'épreuve de cette session, il était important de prendre en compte l'art antérieur cité pour déterminer la ou les caractéristiques nouvelles. En outre, il était nécessaire de limiter la portée des revendications avec les caractéristiques nouvelles permettant de résoudre un problème technique par rapport à l'art antérieur (amélioration d'une propriété) en tenant compte de l'analyse des résultats des essais présentés dans la note technique rédigée par le client.

Information

Il est proposé en sus des revendications attendues pour ce sujet, un jeu comprenant 23 revendications, qui permettait d'envisager des alternatives au niveau des revendications dépendantes.

REVENDEICATIONS

1. Liant polymère filmogène pour composition aqueuse de revêtement comportant un amidon modifié chimiquement associé à des chaînes de monomères copolymérisés comprenant des monomères à mono-insaturation éthylénique, caractérisé par :
 - a) un amidon modifié par oxydation,
 - b) une quantité comprise entre 5% et 30 % en poids de l'amidon modifié,
 - c) des monomères acides copolymérisés avec lesdits monomères à mono-insaturation éthylénique, la quantité des desdits monomères acide étant telle que la quantité totale des monomères en formation soit d'au plus 7 % en poids du liant.
2. Liant selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'amidon est modifié par oxydation par conversion de ses groupes hydroxydes en groupes acide carboxylique.
3. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les chaînes de monomères copolymérisés comprennent au moins 93 % en poids de monomères à mono-insaturation éthylénique.
4. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères à monoinsaturation éthylénique sont choisis parmi : les monomères acryliques, les monomères vinyliques et les monomères styréniques.
5. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères acides sont choisis parmi : les acides carboxyliques insaturés, notamment l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, et les anhydrides d'acide insaturés, notamment l'anhydride maléique.
6. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient une quantité d'au plus 12 % en poids d'amidon modifié.
7. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amidon modifié contient 1 à 10, notamment 1 à 7, groupes acide ou sel carboxylique pour 100 groupements glucose.
8. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un agent tensio-actif anionique.
9. Composition aqueuse de revêtement, caractérisée en ce qu'elle comprend un liant selon l'une5 des revendications précédentes.
10. Composition aqueuse de revêtement selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou des agents structurants, notamment choisis parmi au moins un des agents suivants : chélate de titane, chélate de zirconium, argile structurante.

11. Procédé pour la préparation d'un liant suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :
- a) modifier un amidon en l'oxydant
 - b) ajouter un initiateur radicalaire à une dispersion aqueuse de l'amidon modifié et ajouter les monomères à mono-insaturation éthylénique à la dispersion,
 - c) ajouter des monomères acide,
 - d) soumettre la dispersion à une température qui provoque la polymérisation des monomères pour produire des chaînes de monomères copolymérisés chimiquement associées à l'amidon modifié,
 - en choisissant le rapport de l'amidon modifié aux monomères insaturés de manière à garantir que le poids de l'amidon dans le liant soit compris entre 5 % et 30 % en poids du poids du liant, et
 - en choisissant une quantité de monomères acide telle que la quantité totale des monomères en formation soit d'au plus 7 % en poids du liant.
12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on modifie l'amidon en l'oxydant par conversion de ses groupes hydroxyle en groupes acide carboxylique.
13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on ajoute les monomères insaturés à la dispersion en deux étapes : une première étape dite d'ensemencement puis une étape de finalisation de la polymérisation.
14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d) où l'on ajoute un agent tensio-actif anionique.
15. Procédé de préparation d'une composition aqueuse de revêtement selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend :
- la préparation du liant de ladite composition, qui comprend les étapes successives suivantes :
 - a) modifier un amidon en l'oxydant
 - b) ajouter un initiateur radicalaire à une dispersion aqueuse de l'amidon modifié et ajouter les monomères insaturés à la dispersion et les monomères acide
 - c) soumettre la dispersion à une température qui provoque la polymérisation des monomères pour produire des chaînes de monomères copolymérisés chimiquement associées à l'amidon modifié de manière à former alors le liant,
 - en choisissant le rapport de l'amidon modifié aux monomères insaturés de manière à garantir que le poids de l'amidon dans le liant compris entre 5 % et 30 % en poids du poids du liant, et
 - en choisissant une quantité de monomères acide telle que la quantité totale des monomères en formation soit d'au plus 7 % en poids du liant.
 - le mélange du liant ainsi préparé avec les autres constituants du revêtement, comprenant au moins un agent structurant du type chélate de titane, chélate de zirconium ou argile structurante, un pigment, et éventuellement un diluant et /ou un opacifiant.
16. Procédé de préparation d'une composition aqueuse selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent structurant est un chélate, et en ce qu'il est ajouté en dernier lors du mélange du liant avec les autres constituants du revêtement.
17. Utilisation du liant selon l'une des revendications 1 à 8 pour faire une composition aqueuse de revêtement, notamment du type peinture.

PROJET DE LETTRE AU CLIENT

- Discussion sur la divulgation ou non de l'exemple 7
 - Soit on considère qu'il n'y a pas divulgation, si le client peut confirmer que l'organisme en charge de la sélection des intervenants au congrès était tenu à la confidentialité jusqu'à la tenue effective du congrès, et dans ce cas la revendication 1 proposée peut aller jusqu'à 10 % en poids de monomères en formation, plutôt que max 7 %.
 - Soit on considère que cet exemple est divulgué, et, pour restaurer la nouveauté de la revendication 1, il faut alors la limiter à max 7 %.

Contacter au plus vite le client pour éclaircir ce point, en attendant, proposer max 10 % avec une revendication dépendante à max 7 %, ou proposer directement max 7 % comme proposé dans le jeu plus haut.
- Date du congrès : dans quelques jours
 - indiquer au client qu'il faut déposer le brevet avant, et lui poser en urgence toutes les questions qui resteraient en suspens.
- Pour justifier si on intègre exemple 7 :
 - question au client si stabilité 5 mois rédhibitoire ou si 3 mois suffit.
- Proposer de déposer une Provisional aux US pour pouvoir aller jusqu'à 10 % au moins dans le pays. (bonus)
- S'il est proposé plus de 10 revendications, demander au client s'il est d'accord pour payer des taxes additionnelles, et, quand on lui proposera un jeu de revendications, lui demander alors, s'il veut limiter les coûts, les 10 revendications il faut vraiment garder.
- Discussion éventuelle sur les différentes catégories de revendication (liant, composition, fabrication du liant, fabrication de la composition, utilisation du liant) et sur caractère unitaire du jeu ? (bonus)

REVENDEICATIONS

Version longue – 21 revendications

1. Liant polymère filmogène pour composition aqueuse de revêtement comportant un amidon modifié chimiquement associé à des chaînes de monomères copolymérisés comprenant des monomères à mono-insaturation éthylénique, caractérisé par :
 - a) un amidon modifié par oxydation,
 - b) une quantité comprise entre 5% et 30 % en poids de l'amidon modifié,
 - c) des monomères acides copolymérisés avec lesdits monomères à mono-insaturation éthylénique, la quantité des desdits monomères acide étant telle que la quantité totale des monomères en formation soit d'au plus 7 % en poids du liant.
2. Liant selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'amidon est modifié par oxydation par conversion de ses groupes hydroxydes en groupes acide carboxylique.
3. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les chaînes de monomères copolymérisés comprennent au moins 93 % en poids de monomères à mono-insaturation éthylénique.
4. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères à monoinsaturation éthylénique sont choisis parmi : les monomères acryliques, les monomères vinyliques et les monomères styréniques.
5. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères acides sont choisis parmi : les acides carboxyliques insaturés, notamment l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, et les anhydrides d'acide insaturés, notamment l'anhydride maléique.
6. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient une quantité d'au plus 12 % en poids d'amidon modifié.
7. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupes acide carboxylique de l'amidon modifié sont convertis en un sel minéral.
8. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amidon modifié contient 1 à 10, notamment 1 à 7, groupes acide ou sel carboxylique pour 100 groupements glucose.
9. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amidon de l'amidon modifié est choisi parmi au moins un des amidons suivants : amidon de pomme de terre, amidon de maïs, amidon de riz, amidon de sorgho, amidon de manioc.
10. Liant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un agent tensio-actif anionique.
11. Composition aqueuse de revêtement, caractérisée en ce qu'elle comprend un liant selon l'une des revendications précédentes.

12. Composition aqueuse de revêtement selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou des agents structurants.
13. Composition aqueuse de revêtement selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les agents structurants sont choisis parmi au moins un des agents suivants : chélate de titane, chélate de zirconium, argile structurante.
14. Procédé pour la préparation d'un liant suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :
 - a) modifier un amidon en l'oxydant
 - b) ajouter un initiateur radicalaire à une dispersion aqueuse de l'amidon modifié et ajouter les monomères à mono-insaturation éthylénique à la dispersion,
 - c) ajouter des monomères acide,
 - d) soumettre la dispersion à une température qui provoque la polymérisation des monomères pour produire des chaînes de monomères copolymérisés chimiquement associées à l'amidon modifié,
 - en choisissant le rapport de l'amidon modifié aux monomères insaturés de manière à garantir que le poids de l'amidon dans le liant soit compris entre 5 % et 30 % en poids du poids du liant, et
 - en choisissant une quantité de monomères acide telle que la quantité totale des monomères en formation soit d'au plus 7 % en poids du liant.
15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on modifie l'amidon en l'oxydant par conversion de ses groupes hydroxyle en groupes acide carboxylique.
16. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on convertit les groupes acide carboxylique de l'amidon modifié en des sels minéraux, notamment des sels de métal alcalin ou des sels d'ammonium.
17. Procédé suivant l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la modification de l'amidon par oxydation est effectuée en utilisant du peroxyde d'hydrogène ou de l'hypochlorite de sodium.
18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que la température de polymérisation est d'au moins 60°C, notamment d'au plus 90°C.
19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'on ajoute les monomères insaturés à la dispersion en deux étapes : une première étape dite d'ensemencement puis une étape de finalisation de la polymérisation
20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d) où l'on ajoute un agent tensio-actif anionique.

- 21.** Procédé de préparation d'une composition aqueuse de revêtement selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend :
- la préparation du liant de ladite composition, qui comprend les étapes successives suivantes :
 - a) modifier un amidon en l'oxydant
 - b) ajouter un initiateur radicalaire à une dispersion aqueuse de l'amidon modifié et ajouter les monomères insaturés à la dispersion et les monomères acide
 - c) soumettre la dispersion à une température qui provoque la polymérisation des monomères pour produire des chaînes de monomères copolymérisés chimiquement associées à l'amidon modifié de manière à former alors le liant,
 - en choisissant le rapport de l'amidon modifié aux monomères insaturés de manière à garantir que le poids de l'amidon dans le liant compris entre 5 % et 30 % en poids du poids du liant, et
 - en choisissant une quantité de monomères acide telle que la quantité totale des monomères en formation soit d'au plus 7 % en poids du liant.
 - le mélange du liant ainsi préparé avec les autres constituants du revêtement, comprenant au moins un agent structurant du type chélate de titane, chélate de zirconium ou argile structurante, un pigment, et éventuellement un diluant et /ou un opacifiant.
- 22.** Procédé de préparation d'une composition aqueuse selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent structurant est un chélate, et en ce qu'il est ajouté en dernier lors du mélange du liant avec les autres constituants du revêtement.
- 23.** Utilisation du liant selon l'une des revendications 1 à 10 pour faire une composition aqueuse de revêtement, notamment du type peinture.

Instructions aux candidats

DEUXIEME EPREUVE ECRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'un problème relatif à la validité, à la contrefaçon et/ou à la procédure de délivrance d'un brevet applicable au territoire français, ainsi qu'une copie au moins partielle de ce brevet, le cas échéant, des renseignements et/ou documents reflétant l'état de la technique le plus pertinent et des agissements contestés dont le client a connaissance à l'égard du brevet en question.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention qui fait l'objet du brevet précédemment évoqué, est effectivement celui qui est indiqué dans le sujet et/ou les documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger, sous la forme d'une consultation, un avis sur le problème soumis par son client, en y incluant l'indication de toutes solutions et procédures qu'il pourrait recommander à ce dernier.

Le candidat devra, dans la rédaction de cet avis, identifier de façon complète et non ambiguë les bases factuelles et juridiques de ses conclusions, veiller à exposer clairement le raisonnement qui l'y conduit, et évaluer l'efficacité prévisible de chacune des voies et/ou possibilités de solution qu'il aura envisagées, en les hiérarchisant par degré de pertinence et d'efficacité, afin d'aider son client dans sa prise de décision.

Pour des raisons d'efficacité de rédaction et de lisibilité de cette consultation, il est recommandé au candidat d'éviter de recopier de longs extraits des documents annexés au sujet ou de textes législatifs ou réglementaires, les éléments de fait ou de droit nécessaires à la compréhension de l'argumentation étant de préférence identifiés par localisation des pages et paragraphes pertinents de ces documents et par référence aux numéros des articles applicables.

SUJET DE LA DEUXIEME EPREUVE ECRITE

Monsieur Ricot est salarié et directeur financier de la société **SURMONT**, société française dont le siège social est implanté en Auvergne et spécialisée dans l'élaboration de fromages affinés. Monsieur Ricot et la société SURMONT consultent pour la première fois un Conseil en Propriété Industrielle. La société SURMONT est titulaire d'un unique brevet français qui concerne une technique de préparation de fromages affinés, déposé en 2000 et dans lequel Monsieur Ricot est désigné comme inventeur. Il avait lui-même rédigé le brevet.

Au cours de l'année 2005, la société SURMONT a mis au point dans ses laboratoires deux procédés A et B pour élaborer des fromages affinés tels que ceux déjà dans le commerce à partir de poudres protéiques, d'eau et de crème. La société SURMONT dispose d'une Enveloppe Soleau à son nom, dont une copie du contenu est jointe en annexe.

La société SURMONT n'avait à l'époque pas mis en œuvre ce procédé à l'échelle industrielle en raison de difficultés financières. Elle est aujourd'hui prête à investir dans ce projet et a pour cela acheté en novembre 2016 un mélangeur Stephan à la société **SYMPA** dans le but de mettre en œuvre le procédé A qui évite l'étape supplémentaire d'ajout d'émulsifiant. Son usine française est actuellement en travaux, c'est pourquoi la société SURMONT a passé un accord avec la société **PROCESS** pour que cette dernière mette en œuvre le procédé A dans ses usines avec le mélangeur Stephan que lui livrera la société SURMONT. L'accord a été signé le 12 janvier 2017 et la machine livrée le 25 mai 2017. La société PROCESS est actuellement en train d'ajuster les paramètres du procédé et devrait être prête à fabriquer les premiers fromages en août 2017. Il est convenu dans l'accord que la société PROCESS livrera directement le client de la société SURMONT que cette dernière lui désignera.

En parallèle, la société SURMONT est sur le point de signer un accord de distribution exclusive avec le grand groupe de distribution **DECLERC**. D'ailleurs, la société SURMONT a annoncé la signature à venir de cet accord au salon FROMAGE et GOUTS qui s'est tenu à ANNECY le 17 mai 2017. Au cours de ce salon, Monsieur Ricot n'a pas pu s'empêcher de dévoiler une grande partie du procédé d'élaboration des nouveaux fromages affinés et a par ailleurs quelque peu extrapolé la mise en œuvre effective du procédé et la saveur inégalée des fromages obtenus, alors même que le procédé est toujours en phase d'ajustement dans les usines de la société PROCESS.

C'est quelques jours après ce salon, le 22 mai 2017, que la société SURMONT a reçu une lettre de la société **FROMAGEOT**, son principal concurrent, lui transmettant une copie du fascicule de brevet européen EP 1 788 884 ainsi qu'un extrait du registre des brevets français attestant du paiement à jours des annuités de ce brevet européen. La société FROMAGEOT reproche à la société SURMONT la contrefaçon des revendications 1 à 4 de la partie française de son brevet européen et demande à la société SURMONT de stopper sans délai son projet. La société FROMAGEOT invite la société SURMONT à se positionner dans un délai de 30 jours.

La société SURMONT a fait une recherche de brevets et consulté ses archives techniques. Monsieur Ricot vous fournit la copie d'une publication de brevet US 20040142265 et l'extrait d'un ouvrage édité en 1973 *Processed cheese manufacture*. Il vous fournit également la copie de la facture de la société SYMPA qui lui a livré le mélangeur.

Monsieur Ricot vous indique que si le brevet européen de FROMAGEOT s'avérait dangereux pour la société SURMONT, il pourrait faire fabriquer en Allemagne les fromages dans son usine à Hambourg, avant de les livrer en France à DECLERC. Monsieur Ricot a consulté les bases de l'Office Allemand des Brevets et vous apporte un extrait de ces bases indiquant que le brevet européen de FROMAGEOT n'a pas été validé en Allemagne.

Monsieur Ricot vous indique également qu'il pourrait, au lieu du procédé A, utiliser le procédé B pour contourner le brevet de FROMAGEOT. Si le procédé B nécessite l'ajout de sels émulsifiants, il permet aussi de réduire les coûts énergétiques liés au mélange. Il est persuadé que l'utilisation du procédé B lui éviterait tout ennui avec FROMAGEOT.

Dans cette hypothèse, il aimerait que le procédé B fasse l'objet d'une demande de brevet français.

Il vous indique qu'il serait désigné comme inventeur ainsi que l'associé principal non salarié de la société SURMONT. Pour prévenir un éventuel rachat de la société SURMONT, il souhaiterait que la demande française soit déposée à son nom en copropriété avec l'associé principal, et qu'une licence exclusive permette à la société SURMONT d'exploiter le brevet.

Il vous interroge également sur la rémunération supplémentaire dont il a entendu parler mais qu'il n'a jamais touché dans le cadre du premier brevet qui a pourtant conduit à doubler le chiffre d'affaires de la société SURMONT.

Il vous indique enfin qu'il est très important pour la société SURMONT de préserver de bonnes relations avec ses partenaires, la société PROCESS et le distributeur DECLERC.

QUESTIONS

Monsieur Ricot vous demande :

1. Votre avis sur la validité du brevet européen EP 1 788 888 (5 points),
2. Votre avis sur la réalité de la contrefaçon par les procédés A et B et sur les risques auxquels s'expose la société SURMONT, ainsi que les sociétés PROCESS et DECLERC (5 points).
3. De lui exposer les options et la meilleure stratégie pour commencer rapidement la production de fromages affinés et leur livraison à DECLERC (4 points),
4. De lui indiquer les points essentiels à mentionner dans la lettre de réponse à FROMAGEOT (2 points),
5. De lui exposer les conséquences juridiques relatives à une copropriété entre Monsieur Ricot et l'associé principal de la société SURMONT sur la demande de brevet pour le procédé B (2 points),
6. Monsieur Ricot vous demande également de le conseiller au mieux dans son cas personnel relativement à sa rémunération liée aux brevets. Vous est-il déontologiquement possible de répondre à cette dernière demande ? (2 points).

Documents accompagnant le présent sujet

- **D1** : US Pat. Appl. 2004/20040142265.
- **D2** : PROCESSED CHEESE MANUFACTURE, Dr Albert Mayer, Friesland Foods Corp. Res., pp. 138-139.
- **D3** : FACTURE PRO-FORMA SYMPA France n° 16.05.42 du 12 novembre 2016.
- **Copie du contenu de l'enveloppe SOLEAU** déposée au nom de la société SURMONT.
- **EP 1 788 888 B1**, FROMAGEOT [FR].

United States Patent Application 20040142265

Kind Code A1

McCarthy, Anthony J. ; et al. July 22, 2004

Dairy product

Abstract

A dairy product contains dairy proteins, the product being at least semi-solid and containing greater than 0.15% by weight of casein macropeptide (CMP). The mass ratio of CMP to whey protein is 1:4.9 or greater. The product may be a natural cheese or a processed cheese. To obtain the desired product, a natural casein isolate protein (NCI) source is combined with a moisture and a fat source and coagulated.

Inventors: McCorny, Anthony J.; (Kells, IE) ; McBe, Elizabeth Cocilla; (Kilkenny, IE) ; O'Brian, John Anthony; (Kilkenny, IE)

Correspondence Address: Cliston Associates
450 SEVENTH STREET N.W.
SUITE 700
WASHINGTON DC 20004
US

Assignee: POBA IRELAND LIMITED
Family ID: 8174472
Appl. No.: 10/752325
Filed: January 8, 2004

Related U.S. Patent Documents

Application Number	Filing Date	Patent Number
10752992	Jan 8, 2004	
10407432	Apr 7, 2003	
10752992	Jan 8, 2004	
PCT/IE01/00129	Oct 10, 2002	

Current U.S. Class: 426/580
Current CPC Class: A23C 9/1422 20130101; A23C 19/028 20130101; A23J 3/10 20130101; A23C 19/082 20130101; A23C 19/0285 20130101
Class at Publication: 426/580
International Class: A23C 001/00

Dairy product

Claims

1. A dairy product containing dairy proteins, the product being at least semi-solid and containing greater than 0.15% by weight of casein macropeptide (CMP) and a mass ratio of CMP to whey protein being greater than 1:4.9.
2. An at least semi-solid dairy product containing greater than 0.15% by weight of casein macropeptide (CMP), the product having less than 2.5% of whey protein.
3. A method for manufacturing an at least semi-solid dairy product which comprises: (i) combining with the aid of mixing and heating as necessary: a) an amount of natural casein isolate (NCI) protein source such that 7% to 85% of the product by weight is NCI protein; b) an amount of a moisture source such that 10% to 85% of the product by weight is moisture; c) an amount of a fat source such that 0.1% to 60% of the product by weight is fat; and subjecting the mixture thus formed to the action of a coagulant such as rennet enzyme sufficient to convert the mixture to an at least semi-solid product at room temperature or below and/or to hydrolyze at least 50% of the kappa casein between amino acid residue 105 and 106 present in the mixture.

Description

[0001] The invention relates to a dairy product.

[0002] Manufacture of cheese from milk is traditionally accomplished by coagulating milk using rennet (*“empresurage” ou “ajout de présure”*) enzyme. The coagulum has the tendency to contract into a curd (*« caillé » ou « état physique après la coagulation du lait »*) as it expresses whey (*« lactosérum » ou « petit-lait » ou « partie liquide issue de la coagulation du lait »*). The removal of whey from the curd is then effected. The curd may be further processed in different ways to become the final cheese. Casein macropeptide (CMP) is cleaved from the casein protein as a result of the action of the rennet on kappa

casein and about 90% of this is typically removed with the whey. Thus, traditional cheese is an excellent source of nutrition, rich in minerals and protein while being low in whey proteins but also low in CMP.

[0003] CMP is known to be therapeutically beneficial. A number of researchers have reported that CMP has significant bioactivity in regulating the digestive system and was able to inhibit mitogenesis and that this could modulate the immune system to help prevent atopic reactions to food antigens.

[0004] There is a need for a dairy product containing dairy proteins that is rich in CMP with reduced allergenicity and enhanced functionality. There is also a need for a process for producing such a product on an economic factory scale.

Statements of Invention

[0005] According to the invention there is provided a dairy product containing dairy proteins, the product being at least semi-solid and containing greater than 0.15% by weight of casein macro-peptide (CMP) and a mass ratio of CMP to whey protein being greater than 1:4.9. For clarity, in this specification for example a ratio of 1:2 is greater than a ratio of 1:4, therefore a greater ratio requires lower whey protein levels.

[0006] In this specification, "at least semi-solid" refers in particular to any cheese which offers greater than 450 g of peak force of resistance to deformation as measured as follows.

In the context of this specification, the term "on manufacture" means that the salt be incorporated into the liquid mix, in effect directly into the cheese milk since no whey need be removed and consequently the salt remains with the product. Thus the salt is present in the correct proportions at the point the liquid mix becomes a cheese, that is at the point of rennet coagulation. Thus, the necessity for subsequent processing of the cheese such as milling the cheese and then salting it or immersing the cheese in a brine solution or rubbing dry salt to the surface of the cheese is eliminated.

[0007] The advantage of increasing levels of CMP are accomplished by removing less and less whey, until ultimately no whey is removed at all. Because there are lower levels of whey to process processing costs are reduced and ultimately eliminated. The resultant cheese will

be more beneficial to the consumer with increasing levels of CMP in view of the bioactive properties of CMP whilst being substantially free of whey protein.

[0008] Other benefits of an essentially whey-less cheese make are that salt added during the process is not lost in the whey so the need for mill salting, brine salting or dry salting is eliminated. Furthermore, water soluble nutrients and ingredients with physical and biological functionality such as certain vitamins, prebiotics like fructo-oligosaccharides can be incorporated into the cheese without contaminating or being lost to the whey.

[0009] The process also allows for the incorporation of insoluble ingredients like fiber, lipids and oil soluble ingredients with health promoting properties or for other technical or commercial benefits. In traditional cheese manufacture the whey separation process results in some of these ingredients being lost to the whey.

[0010] The product may be a natural cheese product ("*fromage traditionnel affiné*"). The process cheese product includes emulsifying salts while the natural cheese product is free of such salts.

[0011] A further aspect the invention provides a method to manufacture an at least semi-solid product which comprises:

(i) combining with the aid of mixing and heating as necessary:

- a) an amount of natural casein isolate (NCI) protein source such that 7% to 85% of the product by weight is NCI protein;
- b) an amount of a moisture source such that 10% to 85% of the product by weight is moisture;
- c) an amount of a fat source such that 0.1% to 60% of the product by weight is fat;
- d) a food grade acid, either added externally or generated internally through the action of microbial fermentation to reduce the pH to about 6.5 to 5.0

(ii) subjecting the mixture thus formed to the action of a coagulant such as rennet enzyme in sufficient concentration and with sufficient time and temperature to convert the product to a semi-solid product at room temperature or below.

[0012] This provides a semi-solid product with the benefits of high levels of CMP and low levels suitable for consumption.

[0013] In this specification, the term NCI or natural caseinate refers to the product produced by removing the serum proteins from whole casein. Whole casein refers to casein, which has not been enzymatically hydrolyzed to paracasein.

[0014] The process used to produce the at least semi-solid dairy product uses a rennet enzyme to liberate the CMP from the casein and in this way the fluid material is converted into a more amenable solid or semi solid.

[0015] The lower moisture range provides a product that has improved microbial stability but less desirable sensory properties. At the higher moisture range the product has poorer microbial stability and may be a little too soft to be of wide utility. As the moisture tends towards the intermediate range a very useful product results with good microbial stability, improved sensory characteristics and yet still retaining the benefits of low whey protein and high CMP.

[0016] In a further embodiment the amount of fat is such that from 0.1% to 50% of the product by weight is fat.

[0017] At the lower fat levels the resultant product may have poor sensory characteristics, while at the higher end of the range the resultant products become nutritionally inferior as fat displaces the more nutritionally useful minerals and proteins.

[0018] Preferably the renneting (« *empresurage* ») temperatures are in the range of 30 to 65°C. Most preferably the renneting temperatures is approximately 50°C. This higher temperature allows the use of higher solids in the mixing stage.

[0019] In one aspect the mixture is converted to a semi-solid product by:

x) pasteurizing the mixture;

y) cooling the pasteurized mixture; and

z) inoculating or acidifying the mixture before or after subjecting the mixture to the action of a rennet enzyme.

[0020] In another aspect the mixture is converted to a semi-solid product by:

- subjecting the mixture to the action of a rennet enzyme before or after acidification; and
- pasteurizing, packaging and cooling the product thus formed.

[0021] Acidification may be carried out by direct acidification with a food grade acid such as lactic acid, citric acid, phosphoric acid for example or by inoculating with an acid producing culture and allowing it to ferment for a period of time.

[0022] The advantage of acidifying the product is to improve the flavor, microbial stability of the product and to increase the clotting activity of the enzyme. At the higher end of the pH range the clotting activity is reduced and processing times are increased. In addition, the shelf stability is low and the flavor may not be acidic enough. At the lower end of the pH range the shelf stability is good but the stability of the protein to thermal processing is low (if thermal processing is required). Also, the flavor may be a little too acidic.

[0023] It will be immediately obvious to one skilled in the art that the NCI may be at least partly acidified thus eliminating or reducing the need for acidification during the conversion process described above. This acidification also assists in demineralization of the NCI to provide for a variety of textures and melt behaviors in the finished cheese.

DETAILED DESCRIPTION

[0024] The invention provides a method of manufacture of an at least semi-solid dairy product, which has a number of unique and useful advantages over existing technologies. The invention provides a commercially viable semi-solid dairy product wherein the CMP to total whey protein is dramatically altered. The CMP is generated in situ within the food and is retained within it naturally with minimal processing. Furthermore the invention provides a cheese making procedure that does not generate whey.

[0025] It has been found in the present invention that an at least semi-solid dairy product containing dairy proteins with both a high level of CMP and a high ratio of CMP to whey protein can be prepared.

[0026] The process of the present invention is beneficial as the CMP is generated in situ within the food and retained within it naturally, with minimal processing.

[0027] Traditional cheese making process

[0028] Normal cheese making procedures physically separates the whey from the renneted curd by a variety of processes including cutting, culturing, cooking, washing, cheddaring (“unique process that gives cheddar cheese the texture we all love”) and pressing.

[0029] Traditional cheese using Ultrafiltration to pre-concentrate the milk

[0030] Cheese made utilizing ultrafiltration to concentrate the milk protein prior to coagulation can have CMP levels over 9 times greater than the equivalent cheese made using milk which has not been ultra-filtered. Thus the CMP: whey protein ratio remains at about 1:5 or less.

[0031] Cheese making utilizing the technology of this invention

[0032] The invention provides a semi-solid product in which the ratio of CMP to whey protein is greater than 1:4.9, typically in the range of 1:2 to 1:4. The total level of CMP depends on the make procedure but is at least 0.15% (wt/wt) and generally in the range of 0.3% to 1% by weight of the cheese or about 10 times greater than the levels attainable using traditional cheese making methods.

[0033] For example, in the preferred embodiment, whey protein is reduced to 5% or less of the NCI protein. This NCI has a protein content of about 85% on a fat free dry basis and is combined with moisture and fat to achieve a final composition of 50% moisture and 25% protein. This results in a cheese with a CMP level of about 0.74 to 1.1% and a ratio of CMP to whey protein of 1:1.7 to 1:1.1.

[0034] The process for manufacturing the product of the invention utilizes milk as a starting material. In the first stage of a two-stage process, the milk has most of the whey proteins and lactose removed to produce a natural casein isolate (NCI) using known methods. The second stage of the process involves mixing of the NCI with other ingredients and subsequent conversion to cheese without requiring the removal of whey. Throughout the specification

unless otherwise specified milk is to be construed as whole milk, cream, skimmed milk, partly skimmed milk, evaporated milk, or any combination of these, which may have been heat treated, fat or protein standardized, pH adjusted, or have some non-dairy fat or proteins added.

[0035] In the present invention it was found that temperatures in excess of 50°C could be used for renneting. The temperature for renneting in cheese is normally 30°C, the optimum is 40°C and the rennet is inactivated at 55°C.. Surprisingly we found that temperatures of up to 65°C can be used given the speed of reaction under the conditions described. This-higher temperature allows the use of higher solids in the mixing stage, specifically total solids in excess of 42%, preferably 50% or greater. Even higher solids may be attained by using a renneting enzyme with higher heat stability. Such enzymes are well known to those skilled in the art and are selected from any one or more of animal, bacterial, fungal or genetically modified sources.

[0036] The first stage of the process utilizes raw whole milk as the starting material. The raw whole milk is pasteurized, skimmed and subjected to microfiltration to reduce the whey protein content of the retentate (*“rétenant” : fluide qui contient les substances retenues par la membrane, ici concentré protéique constitué des protéines solubles du lactosérum ou du lait*) to less than 10%. The milk may be partially acidified, for example by hydrochloric acid or other suitable food grade acid or by microbial fermentation to the pH range of 6.4 to 5.2 if desired to solubilize some of the milk minerals and to facilitate their partial removal from the retentate. The retentate is subsequently ultrafiltered (UF) to reduce the lactose content to less than 6%, preferably to about 1% to 2% of the total solids. The microfiltration retentate may be coagulated with rennet enzyme prior to ultrafiltration as the UF membrane largely retains the CMP. As a result, the serum of this process has unique flavor and functional properties superior to that of traditional cheese whey. The retentate material of the first stage of his process is known as "Natural Casein Isolate" (NCI) or (Native) Phosphocaseinate. The NCI is further concentrated by moisture removal and preferably dried to a powder of about 5% moisture, but may be used in a liquid or paste form. The process is described in more detail in example 1

[0037] In the second stage of the process the NCI from the first stage is converted to a semi-solid dairy product with high levels of CMP and a high ratio of CMP:whey protein, using a natural cheese method.

[0038] In this method the NCI is first reconstituted in water to about 20% protein (by weight of the finished product). A fat source such as cream, anhydrous milk fat (AMF), butter oil or vegetable oil is added to achieve about 20% to 25% fat in the finished product. Salt especially sodium chloride is added to taste.

[0039] In Step 1 the ingredients, NCI, water, fat and salt are mixed until homogenous and free of lumps. Mixing is carried out with a single or twin screw cooker, ribbon blender or paddle mixer for example a Green Bay Machinery twin screw cooker or a Damrow single screw. The Stephan cooker may be used. The VM or UMM or UMSK type Stephan cookers are preferred. Also, for higher solids, an extruder such as a twin screw co-rotational extruder such as the type manufactured by Wenger for example may also be used. The mixing is preferably carried out at a temperature of approximately 50°C.

[0040] In step 2 emulsifying salts well known to those skilled in the art are added to modify the melt properties or texture of the finished product. These salts also effect shelf life and flavor of the finished product. The emulsifying salts may be selected from any one or more of sodium acid pyrophosphate, sodium hexa meta phosphate, sodium citrate, di calcium phosphate, EDTA.

[0041] In step 3, a Rennet enzyme preparation commercially available material is added. Concentration may vary but 0.25 ml per kg of mix is adequate while a temperature of 50°C is considered to destroy most commercial rennet enzyme preparations, the concentration of the enzyme and substrate (kappa casein) can be about ten times higher than normal cheese makes. Rennet may also be added prior to the addition of the emulsifying salts.

[0042] After mixing the NCI, water, fat and salt step 4 of pasteurization is carried out. This step involves any suitable pasteurization treatment with a time temperature combination of 72°C for 30 seconds for example. Excessive time temperatures can damage the flavor and texture of the cheese, while inadequate time temperature combinations may pose microbial and other quality problems.

[0043] Step 5 involves acidification to about 6.4 to 5.2 with a suitable food grade acid such as, but not limited to, vinegar, citric acid, lactic acid, phosphoric acid or glucono-delta-lactone (GDL). Preferably the acidification is conducted while mixing vigorously and using a dilute solution at or below 10% total solids (TS) so as to minimize localized pH drop. A pH at or below 6.6 is preferable for swift action of the rennet enzyme. However, a pH above 5.0 is desirable to avoid thermal denaturation and coagulation of the protein during the pasteurization step. The acidification step may be carried out before or after renneting, step 3. If all the required acidification is not accomplished before step 3 then final pH adjustment may take place at this point.

[0044] In step 6 cooling of the reaction mixture is accomplished by a number of methods known to those skilled in the art such as indirect cooling by addition of ice, infusing CO.sub.2 or indeed quiescent cooling. A temperature high enough to keep the product plastic and suitable for pumping and filing into containers is generally desirable and this depends on the compositional characteristics such as fat level and type, moisture content and pH. Generally, a temperature of above 40°C is adequate. The temperature should be low enough to allow acidification. If a food grade acid is used, the temperature should preferably be below approximately 70°C to avoid coagulation induced by elevated temperatures and localized low pH. If thermophilic cultures are used a temperature of 52°C or below is required (depending on the thermal sensitivity of the culture used). In general, a temperature of approximately 50°C is adequate.

[0045] In step 7 commercially available dairy cultures and more specifically thermophilic cultures are used to provide the necessary acidification depending on the availability of a fermentable carbohydrate substrate. The residual lactose in the NCI can provide this or any fermentable carbohydrate can be added. The amount of lactose is not narrowly critical and it depends on the initial pH, desired final pH and the buffering capacity of the product. Generally, about 2% lactose is adequate. Those skilled in the art will recognize that more or less lactose can be added limited only by the requirement for certain textural, sensory or shelf life requirements.

[0046] In step 8, the same enzymes as described in step 3 are used. It is also possible with the natural process to add the rennet enzyme before pasteurization or during the heating up phase prior to pasteurization, as described elsewhere temperatures in the range of 50°C work well.

[0047] Packaging in step 9 is readily accomplished as at this point the product is a plastic mass and is easily pumped and molded. The product may be cooled to 15°C to 10°C and stored for some time if flavor development is desired. Temperatures of below 10°C should be used for longer term storage. The product will firm up to a semi-solid on storage by the traditional steps of moulding, steaming (“*étuvage*”), mould release, salting and repening (“*affinage*”).

[0048] One of the principal benefits of the process of the invention is that the cheese maker using either process does not generate any whey during manufacture. The benefits of this are tremendous since traditional cheese plants must process about 19 parts of highly perishable milk and whey for every 1 part of cheese produced at considerable capital, operational and often environmental expense. The process of the current invention provides for the processing of about 0.5 parts of shelf stable dry ingredients (although perishable ingredients like liquid NCI and cream are not excluded) together with 0.5 parts of water (the water may be provided partly or completely by liquid cream or liquid NCI if they are used) to produce 1 part of cheese with unique nutritional properties. The make time of minutes is significantly less than the hours required for conventional methods.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

Manufacture of the NCI

[0049] Microfiltration/Ultrafiltration

[0050] The microfiltration plant operates using the Tetra Pak designed Uniform Transmembrane Pressure (UTMP) control system. This system results in a uniform

transmembrane pressure all over the membrane area. The microfiltration (MF) is carried out at 50°C. The pressure at the retentate inlet and outlet is 4.5 bar and 2.6 bar, and at the permeate inlet and outlet it is 3.8 and 2.2 bar. The ultrafiltration (UF) plant is operated at an inlet pressure of 4 bar and an outlet pressure of 1.5 bar.

[0051] NCI Process conditions

[0052] Pasteurized skimmed milk was obtained from a production run at Glanbia Ingredients, Ballyragget Factory, Co. Kilkenny. This material was heated to 50°C and processed through the MF plant at a CF of 2.5 times, and a permeate flux off 50 L/m.sup.2/h. The micellar casein is retained during NE and is further washed using diafiltration (DF).

[0053] The DF was carried out in a batch mode by diluting the MY retentate to 8% TS with the DF water and passing it through the MF plant again. The MF was again operated at 50°C, CF of 2.5 times, and a permeate flux off 50 L/m.sup.2/h.

[0054] The MF retentate from the DF step was diluted to 10% total solids. This material was HTST pasteurized at 72°C, times 16 sec. Ultrafiltration and dia-filtration of this material was then carded out at 50°C.

[0055] The UF retentate (NCI) was dried at 50°C and 20-25% TS. A spray dryer (APV Anhydro, Copenhagen, Denmark) with nozzle atomization was used. The inlet and outlet air temperatures were 200°C and 98° C, respectively.

EXAMPLE 2

Natural Cheese Method

[0056] The following formulation is made up using the procedure indicated below

	Ingredient composition			
INGREDIENTS	% lactose	% protein	% fat	% (wt/wt)
NCI from example 1	0,1	86,97	1,59	25
Cream	3	2,2	41	51

13

Sodium citrate	0,09	-	-	1,5
Hot tap water	-	-	-	20
Lactic acid	-	-	-	1
Rennet enzyme	-	-	-	1,5
TOTAL	-	-	-	100

[0057]

Method

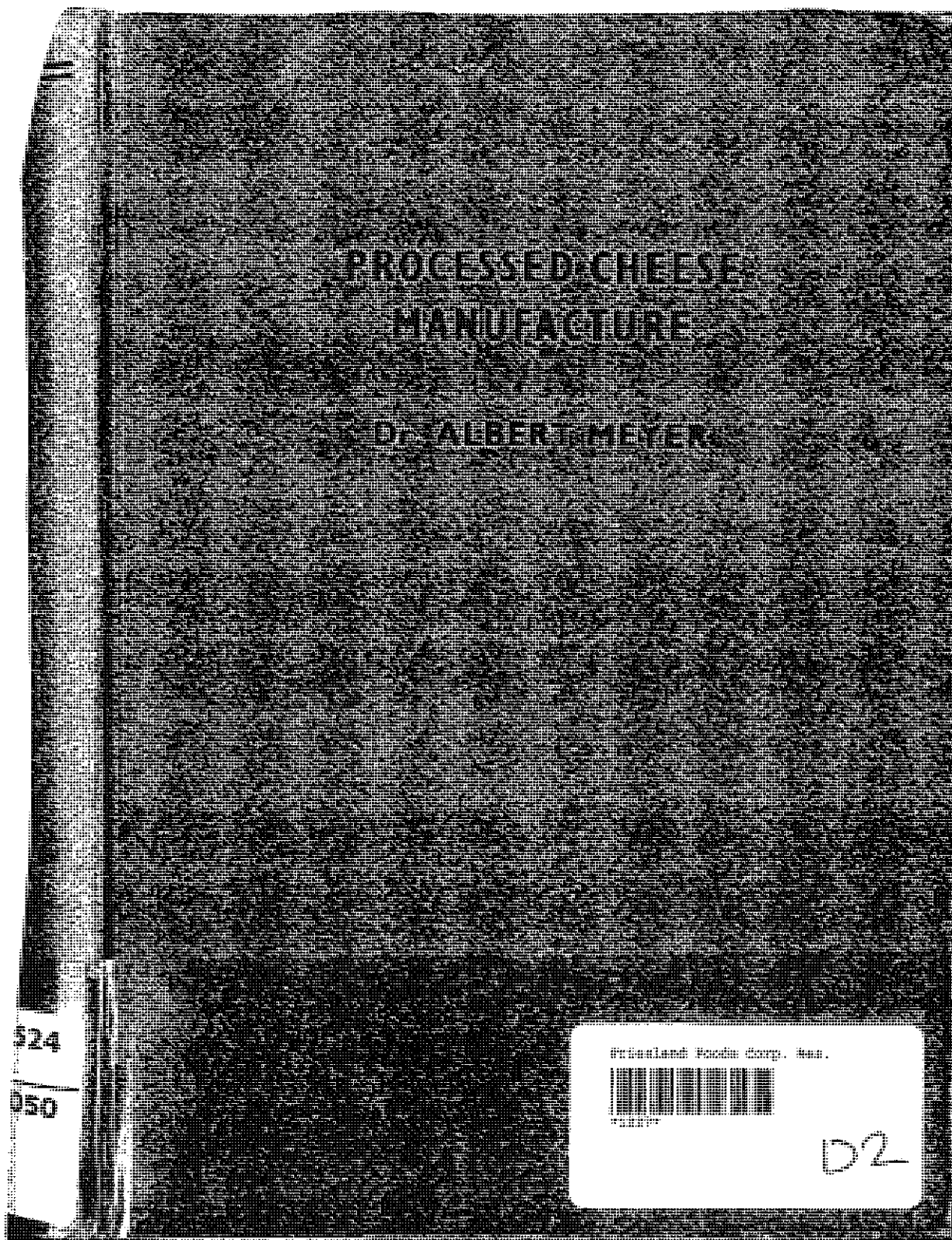
- 1 Mix the hot tap water with the cream and heat to 50° C.
 - 2 Slowly mix in the NCI and salt. Homogenise gently for 1 min. Add thermophilic culture if desired
 - 3 Add the rennet and mix slowly for 5 minutes
 - 4 Pasteurise to 72° C. x 30 sec
 - 5 Add acid to hot mix, adjusting to pH 5.7 and stirr for 1 minute
 - 6 Pack and cool to 4 to 6° C.
-

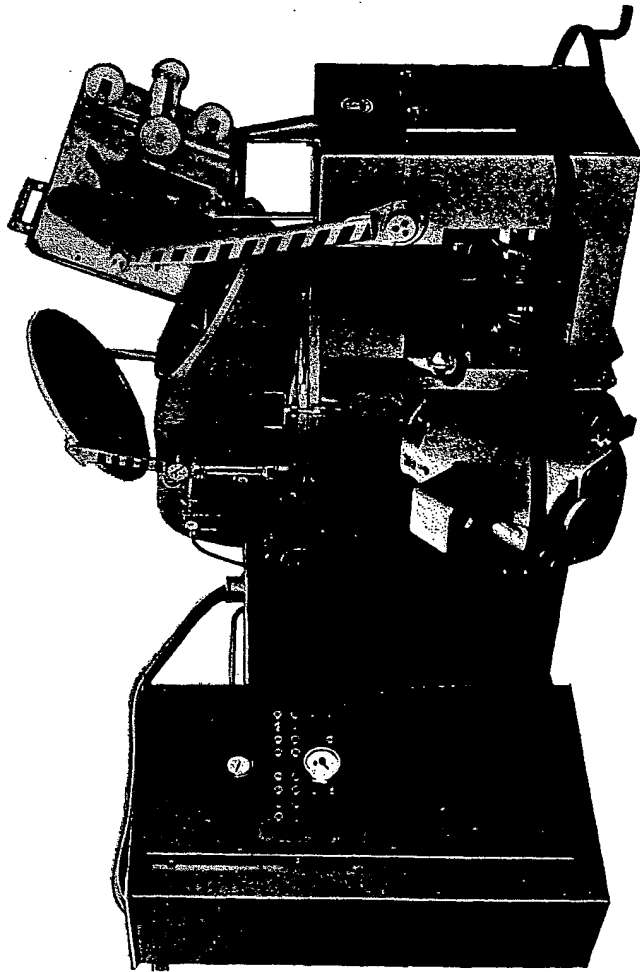
[0058] Since no whey is drawn off the composition of the finished product is:

Moisture	49.70%
Lactose	2.3%
CMP	0.6%
CMP:Whey Protein	1:1.9
Protein	22.86%
FAT	21.80%
Peak Force	2641 g

The balance being made up of primarily minerals and organic salts.

D2





Continuous automatic Machine, K. Schnell, Winterbach near Stuttgart.

After the conclusion of processing, the next steps are carried out in the following order. When processing at temperatures under 100°C , the steam and the vacuum are turned off, the air valves opened, the agitator switched off, the lid released by discharging the compressed air pressure and the pan opened by either lowering the pan or raising the lid. The finished product is removed by tipping the pan, or by allowing it to flow out through a slide valve opening in the bottom of the pan. When processing at temperatures above 100°C , it is essential, after turning off the steam, to cool the cheese down to 90°C or at least 95°C as quickly as possible. This can be accomplished in three different ways:

- by filling the jacket of the cooker pan with cold water,
- by allowing the rest of the cold water to be added to the processed cheese, by reducing the steam pressure:
- (1) by carefully opening the air valves while continuing to agitate the mix slowly;
- (2) by discharging the hot, slowly agitating processed cheese through

the opening at the bottom of the cooker pan and then through an outlet pipe into a special container fitted with a stirring apparatus. As the pressure is released, the temperature falls immediately. The cooker pan may not be opened until the temperature falls below 100°C .

In addition to the above described processing cookers which are, in general, fitted with round pans, more recently, particularly in the USA, horizontal tube-shaped processing installations are being used. These machines, known as "Damrow" cookers or "Laydowns", can process approximately 200 Kg of raw material, which enters the machine at one end through a reclosable opening. The unit is fitted with one or two long mixing worms and, by the application of heat, the process can be completed within 4–6 min, the finished product leaving the cooker at the opposite end. These cookers, built by the Damrow Bros Co, Fond du Lac, Wisconsin, USA, are, according to their output, 3.8–4.25 m in length, about 60 cm wide and (up to the filling hopper) 1.30 m high. The cheese mass is processed with direct steam at normal pressure. The hourly output amounts (according to the size of the machine) to approximately 1.5–3.0 tons. This is four times the quantity that a normal large cooker would produce in the same time. Usually, the Damrow cooker operates as a batch cooker but it can be continuous. In this latter case, however, it must be combined with a large premixing unit and stirring apparatus in order to guarantee a uniform end product. Single Damrow cookers have already been installed in various large European factories where the output is considerable.

Lately, a completely new type of processing machine has been brought on to the market. It is a combination of the already mentioned cutter and a processing machine—the so called Stephan cutter. This is a machine in which the cutting process is carried out by the aid of rapidly rotating knives (1500 rpm and 3000 rpm) with simultaneous heating. The Stephan cutter is indeed a big step forward in the processing industry, since the light, transportable machine requires little space, eliminates the use of refining or mincing machines, produces a finished processed cheese product in 3–5 min and, at the same time, homogenises the product. There is, however, a certain limitation in this method; graininess in the body of the cheese can occur and persist if hard pieces or cheese with very hard rind are used. These particles, which are difficult to process, produce sources of infection and can only be removed by special treatment, which will be discussed in a later section.

In a newly developed Stephan cutter UMM80E/SK, the bowl, lid and all working units are made from stainless steel. The machine has been perfected for processing under vacuum and for high temperature heating under pressure. The bowl, which can be tipped, is placed on a heavy pillar and the motor is

Zac du Mindinet 77140 Limon France
Tél : + 33 (0) 1 64 80 54 30
Fax : + 33 (0) 1 60 06 74 14

SOCIETE SURMONT
12 allée de la laiterie
63000 Clermont Ferrand

A l'attention de Monsieur Ricot

Lognes, le 12 novembre 2016

FACTURE PRO-FORMA n° 16.05.42

<p>MELANGEUR - CUISEUR UNIVERSEL PILOTE STEPHAN TYPE UM SK24E</p>
--

Pour cutterer, mélanger, thermiser et émulsionner
Pour la fabrication de fromage fondu, préparations de fromages, Préparations de fruits, légumes etc...
Contenance de la cuve : 30 litres – Capacité de charge : de 6 à 18 l maxi.

CONCEPTION

Température de travail : 127°C maxi. Pression de travail: 1,5 bar maxi.
Pièces en contact avec le produit : Acier inoxydable 1.4301 Surfaces intérieures et extérieures microgrenaille céramique Bâti en acier inoxydable

MOTEUR PRINCIPAL

Directement raccordé par flasque
Avec entraînement direct de l'arbre porte-couteaux VARIATEUR DE FREQUENCE
Monté dans l'armoire de commande pour régulation de la vitesse en continu du moteur principal de 300 à 3000 tr/min - 7,5 kW

SONDE DE TEMPERATURE

Sonde type doigt Pt 100 montée dans le fond de la cuve Affichage de la température sur le panneau de contrôle

Société SURMONT

ENVELOPPE SOLEAU – 03 mai 2004

Procédé A	Remarques
Introduction dans le mélangeur de 60 kg d'eau, 35 kg de crème et 22 kg de concentré protéique à 82% de protéines et 4% de lactose	Ne pas dépasser 10% de lactose
Agitation sous vide à 1400 tours/minute et 52°C	Pas de déphasage protéines/lipides
Pasteurisation à 72°C pendant 20 secondes	
Refroidissement à 35°C	
Ajout d'arômes	Étape facultative selon l'origine du concentré protéique
Mélange pendant 30 minutes	
Moulage, étuvage, démoulage, salage, affinage	

Pâte ferme, couleur jaune, goût très fruité



Procédé B	Remarques
Introduction dans le mélangeur de 60 kg d'eau, 35 kg de crème et 22 kg de concentré protéique à 82% de protéines et 4% de lactose	Ne pas dépasser 10% de lactose
Agitation sous vide à 500 tours/minute et 52°C	Déphasage prononcé protéines/lipides
Pasteurisation à 72°C pendant 20 secondes	
Ajout de citrate de sodium	Obtention d'une émulsion homogène
Refroidissement à 35°C	
Ajout d'arômes	Étape facultative selon l'origine du concentré protéique
Mélange pendant 30 minutes	
Moulage, étuvage, démoulage, salage, affinage	

Pâte très ferme, couleur beige, goût peu fruité



EP 1 788 888 B1

Date de publication et mention de la délivrance :

22.07.2009 Bulletin 2009/30

Date de publication de la demande : 16.11.2005

Date de dépôt : 15.05.2005

Priorité : FR0456789 2004-05-16

Titulaire : FROMAGEOT [FR]

NOUVELLE TECHNOLOGIE POUR DES FROMAGES

Description

5

[0001] La présente invention concerne la fabrication de fromages et, en particulier, la fabrication de fromages de type traditionnels ou affinés à partir de concentrés protéiques en poudre appauvris en lactose.

10

[0002] La fabrication de fromage à partir de poudre de lait est bien connue. Cette façon de fabriquer des fromages est particulièrement avantageuse, car elle permet de dissocier en temps et lieu la fabrication de fromages de l'approvisionnement en lait frais. Ceci rend possible notamment la production de fromages en fonction de la demande et/ou dans des régions ne bénéficiant pas de ressources laitières propres.

15

[0003] Les procédés connus de fabrication de fromage à partir de poudre de lait sont des procédés rapides permettant l'obtention de fromage en seulement quelques étapes : mélange de la poudre de lait à de l'eau, des solutions d'acides ou des graisses, ajout éventuel d'enzymes, chauffage du mélange ainsi obtenu, ajout d'additifs divers. Les fromages obtenus sont des fromages frais ou fondus.

20

[0004] Le brevet WO03/051130 décrit un procédé rapide par rapport au procédé traditionnel où la fermentation est remplacée par l'ajout direct d'un acide, le saumurage est remplacé par l'ajout de sel dans la préparation de départ. L'obtention rapide du produit fini utilise la technologie des fromages fondus avec apport de sels émulsifiants. Le produit fabriqué n'évoluera pas ou peu en goût dans le temps, et présentera des caractéristiques organoleptiques relativement neutres.

25

[0005] Il existe cependant une demande importante de fromages de type traditionnels ou affinés. En effet, c'est l'affinage qui va développer les qualités gustatives propres à chaque fromage. L'affinage comprend les transformations successives que subit le fromage depuis la fin du salage jusqu'au moment où il est consommé. La température, le degré d'humidité, les spécificités des ferments utilisés, l'aération plus ou moins importante ainsi que les soins de goût final du fromage. Le processus d'affinage accroît la cohésion du fromage, celui-ci devient compact. Peu à peu, il change d'aspect : sa peau durcit, elle devient croûte. Son goût s'affirme et sa texture se modifie.

30

[0006] La présente invention a pour but de proposer un procédé de fabrication de fromages de type traditionnels ou affinés à partir de concentrés protéiques en poudre appauvris en lactose, qui diffère de celui décrit dans le document US-2003/054068.

5 [0007] Selon un premier aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un fromage de type traditionnel/affiné comportant de manière connue les étapes de moulage, étuvage/acidification, démoulage, salage et affinage, caractérisé en ce qu'il comprend d'abord les étapes suivantes :

- 10 **a.** introduire, dans un mélangeur solide-liquide, une composition de base comprenant :
 - de l'eau,
 - de la matière grasse,
 - des poudres comprenant des concentrés protéiques laitiers appauvris en lactose ; à savoir comprenant 10% ou moins en poids de lactose.
- 15 **b.** faire fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation de minimum 1500 tours/minute et à une température comprise entre 45 et 55°C en sorte d'émulsionner et homogénéiser ladite composition, puis la désaérer sous vide, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène émulsionnée désaérée ;
- c.** refroidir ladite pâte à une température inférieure ou égale à 40°C ;
- 20 **d.** ajouter à la pâte refroidie des auxiliaires de fabrication, sélectionnés dans le groupe : ferments d'acidification, ferments producteurs d'arômes, enzymes coagulantes ;
- e.** assurer une bonne homogénéisation de la pâte ainsi additionnée.

25 [0008] Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape supplémentaire de pasteurisation de ladite pâte émulsionnée obtenue après l'étape b, à une température de minimum 72°C, pendant 15 secondes, ou par un traitement équivalent.

30 [0009] De manière caractéristique, le procédé de l'invention comprend, après l'étape de moulage, une étape d'étuvage ou de maturation réalisée sans élimination de lactosérum. L'étuvage a lieu à une température de l'ordre de 28 à 31°C et un taux d'hygrométrie maximal pour éviter tout effet de glaçage et de dessiccation de surface, jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre des 4,8 à 5,3 (respectivement pour les pâtes molles et les pâtes pressées).

[0010] L'étape de salage (en saumure ou à sec) s'effectue de préférence après l'étape de démoulage et avant l'étape d'affinage. Le salage du fromage peut se faire en même temps que l'ajout des auxiliaires de fabrication, par addition de sel à la pâte refroidie.

- 5 [0011] La composition de base mise en œuvre dans le procédé de fabrication d'un fromage de type traditionnel/affiné précité a un ratio protéines/eau en poids compris entre 0,3 et 0,9.

- [0012] Les poudres entrant dans la composition mise en œuvre dans le procédé de fabrication d'un fromage de type traditionnel/affiné se caractérisent par une teneur
10 en protéines supérieure à 65% en poids et de préférence supérieure à 75%. Le ratio caséine/protéines totales est supérieur à celui du lait (c'est-à-dire à 0,8) et de préférence compris entre 0,85 et 0,92.

- [0013] Des fromages de type traditionnel/affiné : fromages à pâte molle, à pâte pressée, à pâte dure cuite ou non cuites, peuvent être obtenus par la mise en œuvre
15 du procédé selon l'invention.

[0014] D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront dans la description détaillée qui va suivre d'un procédé selon l'invention, donnée à titre d'exemple non limitatif au regard du schéma.

- [0015] Le procédé de fabrication d'un fromage de type traditionnel/affiné comprend
20 une première étape consistant en à introduire, dans un mélangeur de type solide - liquide, une composition de base comprenant de l'eau, de la matière grasse et des poudres comprenant des concentrés protéiques laitiers appauvris en lactose. Le mélangeur peut être un matériel double enveloppe, de type double défloculeur en fond de cuve, permettant un brassage du mélange pouvant aller jusqu'au vortex.
- 25 Ledit mélangeur doit développer une vitesse d'agitation de minimum 1500 tours/minute. Ledit mélangeur est ensuite mis en fonction et le travail mécanique avec recirculation du mixe est effectué pendant 30 minutes environ, l'ensemble étant traité à chaud, à une température comprise entre 45 et 55°C, de préférence entre 50 et 55°C. Dans cette étape, sont réalisés successivement :

- 30 – l'émulsion de la matière grasse avec une partie des protéines ;
– l'enrichissement définitif en protéines ;
– la réhydratation de l'ensemble des protéines.

[0016] La vitesse de circulation, le sens de rotation et de contre-rotation, le déflecteur de flux de matière, l'outillage de type rotor-stator de différents matériels permettent d'assurer une bonne reconstitution du mixe.

5 [0017] Pendant ce temps, la mise sous vide de l'équipement permet d'obtenir une pâte lisse, homogène et désaérée.

[0018] De manière caractéristique, le mix préfromage entièrement reconstitué présente un taux de matière sèche élevé, de 40 à 65% et de préférence de 51-55% en poids. Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir un préfromage dont le niveau de matière sèche est plus élevé que pour les préfromages obtenus notamment
10 à partir du lait liquide par ultrafiltration ou autres techniques non-dénaturantes comme l'évaporation thermique.

[0019] Dans une variante de réalisation, ledit matériel double enveloppe est utilisé également pour effectuer les traitements thermiques de pasteurisation et de refroidissement, ce dernier étant destiné à ramener ladite pâte émulsionnée à une
15 température inférieure ou égale à 40°C adéquate pour le moulage. Avant moulage, les auxiliaires de fabrication sont ajoutés à la pâte émulsionnée, éventuellement pasteurisée, et refroidie ; ces auxiliaires de fabrication sont sélectionnés dans le groupe : ferments d'acidification, ferments aromatiques, enzymes coagulantes, arômes. Une phase complémentaire de mélange permet d'assurer l'homogénéité de
20 l'incorporation de ces auxiliaires. Dans cette variante de réalisation, on peut procéder à l'opération de moulage en même temps qu'on réalise la vidange de la cuve. Le moulage peut se faire avec des matériels variés, perforés ou non, avantageusement microperforés toilés (de type pâte pressée) pour respecter l'aspect du fromage traditionnel.

25 [0020] Dans une autre variante de réalisation, le matériel double enveloppe est utilisé uniquement pour réaliser la reconstitution. Les étapes de traitement thermique, puis de refroidissement à une température inférieure ou égale à 40°C, peuvent être réalisées au moyen d'un équipement complémentaire tubulaire ou à surface raclée, suivies de l'incorporation en ligne des auxiliaires de fabrication ou
30 technologiques (ferments, coagulant, arôme) et complétées par le passage toujours en continu dans un mélangeur dynamique afin d'assurer l'homogénéité parfaite de

la pâte additionnée. Le moulage se fait nécessairement en continu, immédiatement à la sortie du mélangeur dynamique.

[0021] Les ferments d'acidification et de développement d'arômes additionnés à ladite pâte refroidie sont sélectionnés dans le groupe : ferments mésophiles, 5 ferments thermophiles, et appartiennent aux genres *Lactobacillus* et/ou *Streptococcus*.

[0022] Les enzymes de coagulation additionnées lors de l'étape d du procédé sont sélectionnées dans le groupe : présure, protéase, lipase.

[0023] Dans tous les cas, l'étape de pasteurisation de la pâte émulsionnée s'effectue 10 à une température de minimum 72°C, pendant 15 secondes, ou par un traitement équivalent.

[0024] La texture pâteuse du préfromage obtenu après l'étape e permet, par son niveau de matière sèche, par sa viscosité supérieure à 20 Pa.s (mesurée avec un viscosimètre Haake) et par son homogénéité, le moulage du fromage directement 15 dans des moules ou réceptacles non-perforés ou comportant des perforations de 0,2 à 0,5 millimètres de diamètre, sans qu'il y ait risque d'écoulement du préfromage encore liquide par les trous, c'est-à-dire avant sa coagulation sous l'effet d'un coagulant, notamment de la présure.

[0025] Le préfromage non coagulé mis en moule ou réceptacles perforés peut, après 20 sa coagulation, devenir un fromage à croûte formée imprimée personnalisée sous l'effet du simple contact de la matière préfromage avec la trame ou le dessin en trois dimensions du moule/réceptacle.

[0026] Le procédé selon l'invention comprend, après l'étape de moulage, une étape d'étuvage ou de maturation pour parfaire la coagulation et l'acidification ; cette 25 étape consiste à mettre les fromages dans leurs moules en étuvage à une température de 28 à 31°C et un taux d'hygrométrie de 99 à 100%, pendant une période de temps pouvant aller de quelques heures à 20 heures, jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 5,3 à 4,8.

[0027] De manière caractéristique selon l'invention, l'étape d'étuvage est réalisée 30 sans élimination de lactosérum, ce qui présente de nombreux avantages :

- pas d'élimination de produit liquide dans la fromagerie ;
- locaux de fabrication restant plus secs et moins pollués ;

- moins de souillures fermentescibles, donc un nettoyage facilité ;
- pas de sous-produit à valoriser ;
- moins d'infrastructure de production et de transport.

5 [0028] Le procédé selon l'invention permet de réaliser le moulage de fromages directement portionnés.

[0029] Après l'étuvage, les fromages sont démoulés puis salés en saumure ou à sec selon les procédés connus par l'homme du métier. Pour certains types de fromage, notamment ceux des petits poids, le sel peut être incorporé directement à la phase d, en même temps que les auxiliaires de fabrication.

10 [0030] Le reste des opérations correspond aux techniques habituelles de fromagerie. Les produits ainsi obtenus à partir de poudre et sans présence de sous-produits à traiter, comme du lactosérum, ont la particularité d'être très proches des fromages traditionnels et peuvent être affinés comme tels.

15 [0031] Certains fromages fraîchement fabriqués jeunes (de différents types comme le Burgos) peuvent être consommés en l'état ou en blanc et sans croûte.

[0032] On peut développer des croûtages naturels, fleuris, morgés, enrobés, voire filmés, comparables à certaines références telles que gouda, leerdamer, emmental, Saint Paulin, Brie.

20 [0033] De la même façon, on peut développer des textures de pâtes plus ou moins fermes, aveugles, mais aussi des pâtes avec des ouvertures mécaniques ou fermentaires.

[0034] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va maintenant être faite de plusieurs exemples de fabrication de fromages des types traditionnel à partir de concentrés protéiques en poudre appauvris en lactose.

25

EXEMPLES

Exemple 1 :

30 [0035] Le procédé peut s'appliquer à un fromage à pâte aveugle de type cheddar américain (pâte colorée jaune orangé).

[0036] On introduit dans le mélangeur 71,3 kg d'eau, 42,2 kg de matière grasse laitière anhydre, 36,5 kg d'un concentré protéique en poudre à 78% de protéines et 6% de lactose.

5 [0037] On fait fonctionner le mélangeur avec une vitesse de mélange de 1500 tours/minute et une récirculation du mixe pendant 30 minutes environ à 50°C.

[0038] Le mixe est pasteurisé à 72°C pendant 15 secondes, puis refroidi à 40°C. Les auxiliaires technologiques sont ensuite ajoutés et bien mélangés à l'ensemble du mixe. A 2,200 kg de mixe sont ajoutés :

- 10 – 5 ml d'une solution de colorant Rocou A 320 WS de Chr. Hansen France (3 ml de colorant dans 6 ml d'eau) ;
- arôme Cheddar Flavor 9808 de Chr. Hansen France à hauteur de 2% ;
- 1,5 ml d'une solution de STB-01 (*Streptococcus thermophilus*) de Chr. Hansen France (2g de STB-01 dans 24 ml d'eau) ;
- 15 – 1,5 ml d'une solution de SDMB-04 (*Lactococcus lactis*) de Chr. Hansen France (2g de SDMB-04 dans 24 ml d'eau) ;
- ajustement de la température à 35°C, puis ajout de 1 ml de Présure 520 mg/l de chymosine diluée au 1/10 **e par kg de mixe.

20 [0039] Les fromages sont moulés en moules plastiques rectangulaires. Sont effectués ensuite les étapes : acidification jusqu'à un pH de 5,25 ; refroidissement à 12°C ; démoulage et saumurage.

[0040] Le fromage après salage est conditionné en sachets en plastique étanches, pour être ensuite :

- affiné en anaérobie à 12°C pendant 7 jours ;
- mis au froid pendant 10 jours ;
- 25 – déballé et conditionné sous vide ;
- stocké à 4°C.

[0041] On obtient des fromages avec une pâte onctueuse et fondante. La coupe est homogène. Le goût est agréable, légèrement typé cheddar américain.

30 **Résultats de la dégustation des fromages Panel de dix dégustateurs):**

[0042]

Aspect : Pain parallélépipédique, homogène sans croûte de couleur orangée peu soutenue

Odeur : Très légère, fruitée

Texture : Tranchable au couteau, assez ferme et légèrement collante

- 5 La pâte est complètement fermée, aveugle. Elle n'est pas cassante.

Goût : En première impression en bouche, le goût est plutôt doux pour laisser apparaître, ensuite, un goût plus typé affiné de type aigrelet/ piquant.

Conclusion : Le fromage est identifié comme un cheddar américain.

10 **Exemple 2 :**

[0043] Le procédé peut s'appliquer à un fromage type emmental, avec ou sans ouverture propionique.

- 15 [0044] On introduit dans le mélangeur 47 kg d'eau, 28 kg de matière grasse laitière anhydre, 24 kg d'un concentré protéique en poudre à 78% de protéines et 6% de lactose.

[0045] On fait fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation de 1500 tours/minute et une recirculation du mixe pendant 30 minutes environ à 50°C. Le mixe est pasteurisé à 72°C pendant 15 secondes, puis refroidi à 40°C.

- 20 [0046] Les auxiliaires technologiques et additifs sont ensuite ajoutés et bien mélangés à l'ensemble du mixe. A 12 kg de mixe on ajoute :

- 8 ml d'une solution de STB-01 (*Streptococcus thermophilus*) de Chr. Hansen France (2g de STB-01 dans 24 ml d'eau) ;
- 8 ml d'une solution de SDMB-04 (*Lactococcus lactis*) de Chr. Hansen France (2g de SDMB-04 dans 24 ml d'eau) ;
- 25 – 8 ml d'une solution de LHB-01 (*Lactobacillus helveticus*) de Chr. Hansen France (2 g de LHB-01 dans 24 ml d'eau) ;
- 4 ml d'une solution de PS-1 de Chr. Hansen France (0,5 g de ferment propionique dans 25 ml d'eau) ;
- 12 ml de Présure 520 mg/l de chymosine diluée au 1/10 **e ;
- 30 – 8,5 ml d'Afilact (lyzozyme liquide) de Chr. Hansen France.

[0047] Les fromages sont moulés en moules plastiques ronds lisses et moules plastiques toilés micro-perforés pour obtenir une croûte traditionnelle d'emmental

toilé. Sont effectués ensuite les étapes : acidification jusqu'à un pH de 5,20 - 5,25 ; refroidissement à 15°C ; démoulage ; saumurage en saumure saturée à raison de 2 heures par kilo de poids du fromage (pour un fromage de 12 kg, saumurage de 24h).

[0048] Le fromage après salage est conditionné sous vide partiel en sachets en plastique étanches, pour être ensuite :

- préaffiné à 12°C pendant une semaine ;
- mis à 3-4°C pendant deux semaines et demi ;
- affiné à 17-18°C en cave traditionnelle avec une hygrométrie de 98-99%, pendant 2 à 3 semaines.

10 [0049] A ce stade, une partie des fromages est mise sous vide et stockée à 4°C, tandis qu'une autre partie des fromages est mise en affinage aérobique avec soin de surface en cave chaude à 18°C pour séchage et croûtage et ce pendant 15 jours puis stockée à 4°C.

[0050] Les fromages affinés sous vide présentent une pâte fermée et souple sans dessiccation et sans effet de croûtage.

[0051] Le goût emmental est marqué montrant qu'il n'y a pas de déperdition du gaz produit par les propioniques.

[0052] Les fromages croûtés, affinés avec soins de surface, présentent une pâte légèrement aérée (quelques yeux), homogène et onctueuse mais bien ferme pour un tranchage au couteau.

[0053] La croûte est ensuite nettoyée puis séchée pour pouvoir conditionner le fromage en portions sous vide et obtenir une parfaite conservation à +2°C / +4°C.

Résultats de la dégustation des fromages Panel de dix dégustateurs):

25 [0054]

- Aspect : Fromage croûté laissant apparaître des micro-points correspondant à la trame de la toile de fabrication La croûte est propre, de couleur jaune dorée. Elle est ferme. La pâte est de couleur crème - jaune crème, elle apparaît lisse et homogène. A la coupe, apparaissent des ouvertures de fermentation.
- 30 – Odeur : plutôt faible, légèrement fruitée.
- Texture : Tranchable au couteau, et non collante. La pâte est assez ferme mais fondante en bouche sans trop de mastication.

- Goût : Typique de l'emmental, fruité et doux. Une note légèrement piquante (typique du goût emmental) a été remarquée par une majorité des dégustateurs (6 sur les 10)
- Conclusion : Le fromage est identifié comme un emmental que l'on peut trouver en rayon coupe d'un supermarché.

Exemple 3 :

[0055] Le procédé peut s'appliquer à un fromage de type hollandaise (gouda, edam, mimolette) dont l'extrait sec sera de 51- 53 %.

- 10 [0056] On introduit dans le mélangeur 45,3 kg d'eau, 16 kg de matière grasse laitière anhydre, 18,7 kg d'un concentré protéique en poudre à 76% de protéines et 8% de lactose.

- [0057] On fait fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation de 1500 tours/minute et une recirculation du mixe pendant 30 minutes environ à 50°C. Le mixe est pasteurisé à 72°C pendant 15 secondes puis refroidi à 32,5°C.

[0058] Les auxiliaires technologiques sont ensuite ajoutés et bien mélangés à l'ensemble du mixe. A 1,5 kg de mixe sont ajoutés :

- 1,5 ml d'une solution de STB-01 (*Streptococcus thermophilus*) de Chr. Hansen France (2g de STB-01 dans 24 ml d'eau) ;
- 20 – 0,7 ml d'une solution de SDMB-04 (*Lactococcus lactis*) de Chr. Hansen France (2g de SDMB-04 dans 24 ml d'eau) ;
- 0,8 ml de Présure 520 mg/l de chymosine de Chr. Hansen France diluée au 1/10e.

- [0059] Les fromages sont mis en moules. Sont effectués ensuite les étapes : acidification jusqu'à un pH de 5,20 à 31°C ; refroidissement à 15°C ; démoulage ; saumurage dans une saumure de densité 1180 deg.B à 12°C.

[0060] Le fromage après salage est conditionné en sachets en plastique étanches, pour être ensuite :

- pré-affiné en anaérobie à 12°C pendant 7 jours ;
- 30 – séché en surface par ventilation, pendant 2 à 3 jours, en cave d'affinage en aérobie à 12°C à une humidité de 95-96% pour former une croûte et augmenter la matière sèche du produit par dessiccation;

- refroidi ;
- enrobé sous cire ;
- refroidi et stocké à 4°C.

5 [0061] On obtient une texture homogène de type pâte pressée sans ouverture. La pâte est souple, bien tranchable au couteau. Le goût est fruité, noisette.

[0062] Les fromages peuvent être conservés à + 4°C pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois.

[0063] L'affinage permet d'obtenir des fromages de type gouda jeune mais aussi mi-étuvé, après plusieurs semaines d'affinage complémentaire.

10

Résultats de la dégustation des fromages (Panel de dix dégustateurs) :

[0064]

- Aspect : Le fromage est croûté en surface et laisse apparaître une trame (toile de fabrication ou moules micro-perforés toilés). La croûte est blonde dorée
15 brillante. La pâte est blanc crème, fermée et bien homogène.
- Odeur : Très faible d'un arôme fruité.
- Texture : Pâte moyennement ferme, bien liée, souple, tranchable au couteau.
La texture est tendre en bouche
- Goût : Agréable, doux et particulièrement fruité. Note diacétyle et de type
20 noisette

[0065] Conclusion : Le fromage est identifié comme un type Hollande genre gouda jeune.

Exemple 4 :

25 [0066] Le procédé peut s'appliquer à un fromage pâte molle à croûte fleurie à 42-44 % d'extrait sec. On introduit dans le mélangeur 91,2 kg d'eau, 25,8 kg de matière grasse laitière anhydre, 33 kg d'un concentré protéique en poudre à 80% de protéines et 4,5% de lactose.

30 [0067] On fait fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation de 1500 tours/minute et une recirculation du mixe pendant 30 minutes environ à 50°C. Le mixe est pasteurisé à 72°C pendant 15 secondes puis refroidi à 31°C.

[0068] Les auxiliaires technologiques sont ensuite ajoutés et bien mélangés à l'ensemble du mixe. A 1,5 kg de mixe on ajoute :

- 1,5 ml d'une solution de STB-01 (*Streptococcus thermophilus*) de Chr. Hansen France (2g de STB-01 dans 24 ml d'eau) ;
- 5 – 1,5 ml d'une solution de SDMB-04 (*Lactococcus lactis*) de Chr. Hansen France (2g de SDMB-04 dans 24 ml d'eau) ;
- 0,5 ml d'une solution de CHN19 (mixes mésophiles) de Chr. Hansen France (2 g de CHN19 dans 24 ml d'eau).

[0069] Les fromages sont mis en moules. Sont effectués ensuite les étapes de :

- 10 – mise en étuve à 31°C ; acidification jusqu'à un pH de 6,50 ; emprésurage avec 0,5 ml de Présure 520 mg/l de chymosine de Chr. Hansen France diluée au 1/10 **e; acidification jusqu'au pH 5,10-5,15; refroidissement à 15°C; saumurage pendant 30 minutes dans une saumure de densité 1180 deg.B à 12°C.

- 15 [0070] Le fromage après salage est conditionné en sachets en plastique étanches, pour préaffinage en anaérobie à 12°C pendant 7 jours. Les fromages sont ensuite sortis des sacs en plastique et sont pulvérisés en surface avec une préparation liquide de *Penicillium candidum*.

- 20 [0071] Les fromages bien fleuris blancs, sont emballés avant d'être refroidis et stockés à 4°C.

Le fromage obtenu est de type pâte molle fleurie. La pâte est souple, homogène et onctueuse. La flore de surface est correctement répartie sur l'ensemble de la surface. Le goût est agréable, frais doux et crémeux.

25 **Résultats de la dégustation des fromage (panel de dix dégustateur):**

[0072]

- Aspect extérieur : Le fromage est bien fleuri, bien blanc.
- Aspect de la coupe : Coupe bien homogène, lisse, comportant quelques petites ouvertures (mécaniques ou fermentaires).
- 30 – La croûte fleurie n'est pas trop épaisse.
- Odeur : Agréable de crème maturée, note fruitée diacétyl.
- Texture : Très légèrement collante au couteau.

- Souple et fondante en bouche.
- La pâte peut se tartiner.
- Goût : Agréable, frais et crémeux en même temps

[0073] Conclusion : Le fromage est identifié comme une pâte molle à croûte fleurie
5 genre brie pasteurisé.

[0074] Le ratio protéines/eau en poids est de minimum 0,3 pour les fromages à pâte molle et de maximum 0,9 pour les fromages à pâte dure.

[0075] La matière grasse est sélectionnée parmi : matière grasse butyrique, crème, matières grasses végétales.

- 10 [0076] La composition peut comprendre également des agents de charge, tels que amidons, maltodextrines, fibres, guar, caroube, en complément de l'extrait sec laitier, selon la législation locale.

[0077] Les poudres contiennent un ingrédient protéique fortement dé lactosé (contenant de 3 à 10% en lactose, en poids) et fortement concentré en protéines

- 15 laitières natives et non-dénaturées (teneur supérieure à 65% de protéines en poids). Ces protéines laitières présentent un ratio de caséine/protéines totales supérieur à celui du lait (0,80) et de préférence compris entre 0,85 et 0,92.

[0078] Les fromages de type traditionnel/affiné : fromages à pâte molle, à pâte pressée, à pâte dure cuite ou non cuite, obtenus par la mise en oeuvre du procédé

- 20 selon l'invention, sont sélectionnés dans le groupe : gouda, edam, mimolette, leerdamer, emmental, Saint Paulin, cheddar, gruyère, Brie, Camembert, Kashkaval. Ils présentent des caractéristiques organoleptiques très proches du produit de référence.

25

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un fromage de type traditionnel/affiné comportant de manière connue les étapes de moulage, étuvage/acidification, démoulage, salage et affinage, caractérisé en ce qu'il comprend d'abord les étapes
5 suivantes :

- a.** introduire, dans un mélangeur solide-liquide, une composition de base comprenant de l'eau, de la matière grasse et des poudres comprenant des concentrés protéiques laitiers appauvris en lactose, à savoir comprenant 10% ou moins en poids de lactose ;
- 10 **b.** faire fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation de 1500 tours/minute minimum et à une température comprise entre 45 et 55°C en sorte d'émulsionner et homogénéiser ladite composition, puis la désaérer sous vide, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène émulsionnée désaérée ou mixe préfromage ;
- 15 **c.** refroidir ladite pâte à une température inférieure ou égale à 40°C ;
- d.** ajouter à la pâte refroidie des auxiliaires de fabrication, sélectionnés dans le groupe : ferments d'acidification, ferments producteurs d'arômes, enzymes coagulantes ;
- e.** homogénéiser la pâte ainsi additionnée.

20

2. Procédé selon l'une des revendications 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de pasteurisation de ladite pâte émulsionnée obtenue après l'étape b, à une température de minimum 72°C, pendant 15 secondes, ou par un traitement équivalent.

25

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ratio protéines/eau en poids de la composition de base est compris entre 0,3 et 0,9.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour la
30 fabrication d'un fromage de type traditionnel/affiné à pâte molle, à pâte pressée, à pâte dure cuite ou non cuite, sélectionné dans le groupe : gouda, edam, mimolette, leerdamer, emmental, Saint Paulin, cheddar, gruyère, Brie, Camembert, Kashkaval.

RAPPORT DES EXAMINATEURS

EPREUVE ECRITE N° 2

Remarques générales

Le sujet proposé était relatif à la mise au point de deux procédés pour élaborer des fromages affinés tels que ceux déjà dans le commerce à partir de poudre protéiques, d'eau et de crème.

Le sujet comprenait six questions. Les questions juridiques pouvaient être traitées sur la base des connaissances en propriété industrielle a priori acquises. La technologie présentée était simple et les documents courts. Peu de candidats ont traité correctement les questions de nouveauté et d'activité inventive.

1. AVIS SUR LA VALIDITE DU BREVET EUROPEEN EP 1 788 884 (5 points)

Il était attendu du candidat qu'il fasse tout d'abord un état du statut du brevet en rappelant sa date de dépôt, sa validité en France avec vérification du paiement des annuités.

Sachant que ce brevet est valable en France rappel devant quel tribunal l'affaire pourra être présentée.

Il convenait ensuite de présenter l'art antérieur avec D1 et D2 qui sont opposables et D3 qui n'est pas opposable.

1.1 Analyse de la nouveauté

- La revendication 1 par rapport à D1

Trois différences sont à constater :

- la vitesse d'agitation à 1 500 tours/minute,
- le refroidissement de la pâte à une température inférieure ou égale à 40°,
- désaérer la composition.

- La revendication 1 par rapport à D2

Discussion sur le mélangeur Stephan mentionné en D1 et D2 et sur l'intégration de la divulgation D2 dans D1.

- D3 est postérieur mais informe sur le fait que Stephan ne fonctionne pas toujours à 1 500.
- La revendication 1 par rapport à D2

Elle ne divulgue aucune des caractéristiques, sauf la vitesse d'agitation.

1.2 Activité inventive

Deux solutions étaient possibles : AI ou pas d'AI.

- Revendication 1 avec AI

Le document le plus proche est D1. L'effet de la différence porte sur l'obtention d'une pâte homogène sans ajout d'émulsifiant grâce à la vitesse d'agitation 1 500. D1 dit l'inverse (vitesse lente dans les exemples).

Concernant D2 : D1 ne se réfère pas spécifiquement à D2, il cite plusieurs références (il convenait de se reporter pour cela à la discussion sur la nouveauté D1 – D2).

L'art antérieur ne suggère pas l'agitation à 1 500 pour l'homogénéité de la pâte.

- Revendication 1 sans AI

Le document le plus proche est D1. L'effet de la différence porte sur l'obtention d'une pâte homogène sans ajout d'émulsifiant grâce à la vitesse d'agitation 1 500.

D2 propose un fonctionnement soit à 1 500 soit à 3 000 : il n'y a que deux vitesses proposées. Le choix de l'une est facile d'autant que D2 mentionne l'homogénéité.

Les revendications 2 et 4 ne présentent pas de caractéristique avec un effet inattendu.

Les candidats devaient avoir traité et discuté de ces deux raisonnements d'AI.

- Revendication 3

Il convenait de poser la question au client s'il y a un effet technique associé.

La conclusion de cette question devait faire l'objet d'un résumé avec une demande au client des résultats d'une expérimentation pour la revendication 3.

2. AVIS SUR LA REALITE DE LA CONTREFAÇON PAR LES PROCEDES A ET B ET SUR LES RISQUES AUXQUELS S'EXPOSE LA SOCIETE SURMONT, AINSI QUE LES SOCIETES PROCESS ET DECLERC (5 points)

2.1 Réalité de la contrefaçon par le procédé A

Il n'y avait pas de contrefaçon littérale mais une contrefaçon par équivalence : 1 400 tours au lieu de 1 500 tours et pas d'utilisation d'émulsifiant.

2.2 Réalité de la contrefaçon par le procédé B

Il n'y avait pas de contrefaçon littérale (500 tours/minute) ni par équivalence en mentionnant l'ajout de citrate de Na comme émulsifiant.

2.3 Les risques pour la société Surmont

Les risques auxquels la société Surmont s'expose dans le cas où elle procède à l'exploitation du procédé A sont les suivants :

- Produit par procédé : il y a un risque potentiel de contrefaçon avec mesures provisoires et assignation si stockage et commercialisation.
- Relever le droit d'usage antérieur en faisant état de l'enveloppe Soleau.
- La société n'a pas commencé à exploiter.

2.4 Les risques pour la société Process

Les risques auxquels s'expose la société Process si elle procède à l'exploitation par le procédé A sont les suivants :

- Risque potentiel de contrefaçon avec mesures provisoires et assignation si fabrication, stockage et vente à Surmont.
- Il n'existe pas de droit d'usage antérieur ce qui augmente le risque.
- La société n'a pas commencé à exploiter.

2.5 Les risques pour la société Declerc

Les risques auxquels s'expose la société Declerc sont les suivants :

- Risque potentiel de saisie contrefaçon avec mesures provisoires et assignation si fabrication, stockage et vente à Surmont.
- Il n'existe pas de droit d'usage antérieur ce qui augmente le risque.
- La société n'a pas commencé à exploiter.

2.6 Conclusion

Sachant que ces trois sociétés n'ont pas effectué d'exploitation pour l'instant, il n'y a donc pas contrefaçon.

Il n'existe aucun risque de contrefaçon si exploitation du procédé B.

3. EXPOSE SUR LES OPTIONS ET LA MEILLEUR STRATEGIE POUR COMMERCER RAPIDEMENT LA PRODUCTION DE FROMAGES AFFINES ET LEUR LIVRAISON A DECLERC (4 points)

3.1 Pour le procédé A

La fabrication en Allemagne est possible car le brevet européen EP 1 788 884 n'est pas validé dans ce pays.

Si l'importation est donc possible à partir de l'Allemagne, l'application du droit d'usage antérieur est discutable.

Il convient donc de conseiller à Surmont de conserver la machine pour bénéficier du droit d'usage antérieur pour fabriquer en France ou en Allemagne. La commercialisation est possible uniquement pour Surmont du fait du droit d'usage antérieur.

Le candidat devait préconiser une recherche de l'art antérieur complémentaire pour démontrer l'invalidité du brevet notamment avec des documents commerciaux, publications etc...

3.2 Pour le procédé B

Choisir le procédé B si Surmont n'a pas la possibilité d'exploiter et/ou si Process et Declerc ne veulent pas prendre le risque pour l'exploitation du procédé A.

Le candidat devait conseiller de déposer rapidement la demande de brevet couvrant le procédé B.

4. LES POINTS ESSENTIELS A MENTIONNER DANS LETTRE DE REPONSE A FROMAGEOT (2 points)

Les points à citer étaient les suivants :

- faire un état de son droit d'usage antérieur,
- indiquer qu'il n'y a pas d'exploitation à ce jour,
- préciser qu'il n'y a pas contrefaçon (au maximum risque de contrefaçon par équivalence),
- stipuler que le brevet n'est valable,
- indiquer que si une saisie est effectuée, Fromageot pourra attaquer pour procédure abusive,
- expliquer que Surmont est titulaire d'un brevet français gênant pour Fromageot (le candidat doit mentionner qu'il convient toutefois de vérifier la pertinence de ce brevet dans la présente affaire). Stipuler qu'il y a négociations possibles avec Surmont pour éviter tout problème.

5. EXPOSE SUR LES CONSEQUENCES JURIDIQUES RELATIVES A UNE CO PROPRIETE ENTRE M. RICOT ET L'ASSOCIE PRINCIPAL DE LA SOCIETE SURMONT SUR LA DEMANDE DE BREVET POUR LE PROCEDE B (2 points)

5.1 Situation de M. RICOT

M. RICOT est un inventeur salarié. Le candidat devait mener la discussion sur les différences entre l'invention hors mission attribuable et sur la mission effective du salarié.

M. RICOT étant directeur financier : plutôt hors mission attribuable. Les droits appartiennent à Surmont. Si le dépôt a été effectué au nom de M. RICOT, Surmont peut mener une action en revendication de propriété.

5.2 Situation de l'associé principal

L'associé principal de Surmont n'est ni salarié, ni inventeur.

Si le dépôt a été effectué à son nom, Surmont peut mener une action en revendication de propriété, voire d'abus de bien social.

5.2 Régularisation de la situation par SURMONT

SURMONT peut céder ces droits sur le procédé B à M. Ricot et à l'associé principal

Informez SURMONT de l'importance de l'observation des dispositions légales sur les inventions de salariés

6. MONSIEUR RICOT VOUS DEMANDE EGALEMENT DE LE CONSEILLER AU MIEUX DANS SON CAS PERSONNEL RELATIVEMENT A SA REMUNERATION LIEE AUX BREVETS. VOUS EST-IL DEONTOLOGIQUEMENT POSSIBLE DE REPENDRE A CETTE DERNIERE DEMANDE ? (2 POINTS)

Non, conflit d'intérêt pour le CPI, information générale possible sur le régime possible

Lui donner la liste des CPI.

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

EPREUVE ORALE

Le choix du sujet est fait par tirage au sort dans le secteur technique choisi au moment de l'inscription (mécanique/électricité ou chimie/pharmacie).

Pour cette épreuve, il est remis au candidat soit une note décrivant les éléments du contexte à étudier, soit une décision de justice à commenter. Il peut être remis également le texte du brevet en cause, les documents de l'art antérieur (en langue française, anglaise ou allemande) et l'objet suspecté d'être contrefaisant ou une description ou une représentation de celui-ci.

L'épreuve orale consiste en un exposé, suivi d'un entretien avec la commission d'examen, sur l'acquisition et l'exploitation d'un brevet en France, notamment sur les aspects techniques, juridiques et/ou contentieux d'un problème de validité, de propriété et/ou de contrefaçon.

Lors de l'entretien, des questions concernant la déontologie professionnelle, l'application des conventions européennes ou internationales et des règlements et directives communautaires ainsi que les droits étrangers prévus au règlement de l'examen pourront être posées (Allemagne, Etats-Unis d'Amérique pour la session 2017).

Le candidat dispose de 1h30 pour préparer le sujet qu'il traitera devant le jury pendant environ 30 minutes, sans toutefois que cela excède 45 minutes, questions comprises.

EXEMPLE DE SUJET

EPREUVE ORALE

Votre cliente, la société américaine ESTELODA, vient vous trouver pour que vous la conseilliez à propos d'un brevet européen EP 1 400 000 B1 qui revendique la priorité de la demande US 30/720,940. Elle est copropriétaire du brevet EP avec M. REVLIN, suite à une cession de la demande US prioritaire (déposée par la société CLARIS) effectuée 3 mois avant la fin du délai de priorité.

M. REVLIN a de son côté consenti une licence exclusive en France à la société LOREGALE sans l'accord de ESTELODA .

ESTELODA a appris par ailleurs que LOREGALE vient tout juste de lancer une composition auto-bronzante BRONZEA® sur les marchés italien, français et serbe. L'usine de LOREGALE est basée à Marseille et est approvisionnée en dihydroxyacétone par une startup de la région de Marseille, OLIVE, qui a mis au point un procédé original permettant d'obtenir de la dihydroxyacétone certifiée bio à partir de glycérol extrait de l'huile d'olive.

Votre cliente vous soumet le document WO 01/00001 qui a été trouvé par son service de recherches bibliographiques. Elle vous indique également que la demande WO n'est pas entrée en phase EP. Elle vous indique aussi que ses services d'analyse ont pu déterminer la composition de BRONZEA® qui correspond à l'exemple 7 de WO 01/00001.

Bien qu'ESTELODA n'exploite pas le brevet EP, elle souhaiterait contester le lancement commercial de BRONZEA® par son concurrent.

Questions

1. Quelle est votre analyse de la situation ?
2. Quels conseils donnez-vous à votre cliente ?

Documents joints

- brevet EP 1 400 000 B1
- demande WO 01/00001

BREVET EUROPEEN N° 1 400 000

Date de priorité (US 30/720,940) : 17.07.2010
Date de dépôt : 14.07.2011
Date de publication de la demande européenne : 16.01.2012
Date de publication de la mention de la délivrance : 10.08.2017

Etats désignés : BE, CH , DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL

Déposants : ESTELODA ; M. REVLIN

L'invention est relative à l'association de dérivés de pyrimidine et d'agents anti-inflammatoires non stéroïdiens en vue d'induire et de stimuler la croissance des cheveux et diminuer leur chute.

L'activité des follicules pileux est cyclique. A la phase anagène active, qui dure plusieurs années et au cours de laquelle le cheveu s'allonge, succède une phase de repos (télogène) de quelques mois. A la fin de cette période de repos, le cheveu tombe et un autre cycle recommence.

La chevelure se renouvelle donc en permanence; sur les 100.000 à 150.000 cheveux que comporte une chevelure, à chaque instant 10% environ sont au repos et seront donc remplacés en quelques mois.

Dans presque tous les cas, la chute des cheveux survient chez des sujets prédisposés génétiquement; elle atteint plus particulièrement les hommes.

Cette alopecie est une perturbation du renouvellement capillaire qui entraîne, dans un premier temps, une accélération de la fréquence des cycles aux dépens de la qualité des cheveux puis de leur quantité. Il y a un appauvrissement progressif de la chevelure par régression d'une partie des cheveux dits "terminaux" au stade de "duvets". Des zones sont touchées préférentiellement : golfes temporaux-frontaux, ... chez les hommes; alopecie diffuse du vertex chez les femmes.

Dans certaines dermatoses du cuir chevelu à caractéristique inflammatoire telles que par exemple le psoriasis ou les dermatites séborrhéiques, la chute des cheveux peut être fortement accentuée ou entraîner des cycles des follicules fortement perturbés.

On a déjà proposé dans le passé d'utiliser des composés tels que l'amino-6 dihydro-1,2 hydroxy-1 imino-2 pipéridino-4 pyrimidine ou encore "Minoxidil" dans des compositions permettant de réduire ou de supprimer l'effet de l'alopecie et d'induire ou de stimuler la croissance des cheveux et diminuer leur chute.

La demanderesse a découvert maintenant, qu'en associant certains agents anti-inflammatoires non stéroïdiens avec certains dérivés de pyrimidine et plus particulièrement le "Minoxidil", on constate de façon surprenante une action et une stimulation améliorées de la croissance des cheveux et une action plus importante sur le freinage de la chute des cheveux. Ceci est particulièrement surprenant lorsqu'on sait que les agents anti-inflammatoires non stéroïdiens n'ont à priori aucune action sur le cycle pileux.

La demanderesse a constaté, en particulier, que l'association avait une activité supérieure par rapport aux dérivés de pyrimidine utilisés seuls et que cette action était également plus rapide grâce à l'utilisation de l'association.

Cette association permet, notamment, d'utiliser les dérivés de pyrimidine à une concentration plus faible.

La demanderesse a découvert que certains anti-inflammatoires non stéroïdiens étaient particulièrement appropriés pour être utilisés en association avec le minoxidil ou ses dérivés en application topique, notamment en vue d'un traitement à long terme. Les composés retenus sont particulièrement peu toxiques, présentent en association avec le minoxidil une conservation améliorée, notamment en milieu anhydre et ont, par ailleurs, un effet de cosolubilisation, notamment en milieu anhydre, sur les dérivés de pyrimidine, tels que le minoxidil.

Pour déterminer l'efficacité ou la rapidité d'action d'une composition de traitement de l'alopécie, on utilise généralement le trichogramme et en particulier le photo-trichogramme qui permet de déterminer entre autre le pourcentage de cheveux en phase anagène par rapport aux cheveux en phase télogène.

Un objet de l'invention est donc constitué par l'association de dérivés de pyrimidine et d'agents anti-inflammatoires non stéroïdiens en vue d'induire ou de stimuler la croissance des cheveux et diminuer leur chute.

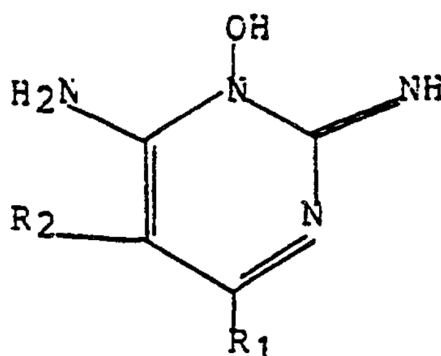
Un autre objet de l'invention est constitué par des compositions cosmétiques et/ou pharmaceutiques contenant une telle association.

L'invention vise également des dispositifs à plusieurs compartiments encore appelés "kits" ou trousse de traitement, comportant les différents composants de l'association.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

L'association conforme à l'invention est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- a/ un composant (A) contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent anti-inflammatoire non stéroïdien, choisi parmi les oxicams, l'acide niflumique, le diclofenac, le diflunisal, l'acide flufénamique, le buféxamac, le fenbufène, le fénoprofène.
- b/ un composant (B) contenant dans un milieu physiologiquement acceptable au moins un dérivé de pyrimidine, répondant à la formule :



dans laquelle R1 désigne un groupement –NR₃R₄

R₃, R₄, indépendamment l'un de l'autre, désignant hydrogène, un groupement alkyle, alcényle, alkylaryle, cycloalkyle, R₃ et R₄ pouvant également former un hétérocycle avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, choisi parmi les groupements aziridinyle, azétidinyle, pyrrolidinyle, pipéridinyle, hexahydroazépinyle, heptaméthylèneimine, octaméthylèneimine, morpholine et alkyl(inférieur)-4 pipérazidinyle, les groupements hétérocycliques pouvant être substitués sur les atomes de carbone par un à trois groupements alkyle inférieur, hydroxy ou alcoxy; le groupement R₂ est choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcényle, alkylalcoxy, cycloalkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkylarylalkyle, alcoxyarylalkyle ou haloarylalkyle, ainsi que les sels d'addition d'acides physiologiquement acceptables, les composants (A) et (B) faisant partie d'une même composition ou étant destinés à être utilisés séparément, soit simultanément, soit de façon successive ou décalée dans le temps en vue d'induire et de stimuler la croissance des cheveux et diminuer leur chute.

Parmi les oxicams, on peut citer en particulier le Piroxicam.

Dans les composés de formule (I), les groupements alkyle ou alcoxy désignent de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone; le groupement alcényle désigne de préférence un groupement ayant 2 à 5 atomes de carbone; le groupement aryle désigne de préférence phényle et le groupement cycloalkyle désigne de préférence un groupement ayant 4 à 6 atomes de carbone.

Les composés préférés de formule (I) sont plus particulièrement choisis parmi les composés dans lesquels R₂ désigne hydrogène et R₁ représente un groupement –NR₃R₄ dans lequel R₃ et R₄ forment un cycle pipéridinyle, ainsi que leurs sels, tels que, par exemple, le sulfate.

Parmi ces composés, le composé particulièrement préféré est constitué par l'amino-6 dihydro-1,2 hydroxy-1 imino-2 pipéridino-4 pyrimidine, encore appelé "Minoxidil".

L'agent anti-inflammatoire particulièrement préféré est l'acide niflumique.

Les anti-inflammatoires stéroïdiens définis ci-dessus sont utilisés dans le composant (A) dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids, de préférence entre 0,05 et 3% en poids et plus particulièrement entre 0,05 et 2% en poids; le dérivé de pyrimidine de formule (I) est utilisé dans le composant (B) dans des proportions comprises entre 0,05 et 10% en poids, de préférence entre 0,05 et 5% en poids et en particulier entre 0,5 et 4% en poids.

L'agent anti-inflammatoire non stéroïdien, défini ci-dessus, lorsque les composants (A) et (B) sont dans une même composition, est utilisé dans des proportions comprises entre 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,02 et 2% en particulier entre 0,02 et 1%.

Le dérivé de pyrimidine de formule (I) est utilisé dans ce cas dans les compositions dans une proportion comprise entre 0,05 et 6% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 5% en poids et en particulier entre 0,5 et 3% en poids.

Le milieu physiologiquement acceptable utilisé pour les composants (A) et (B) est un milieu utilisable en formulation cosmétique et peut être constitué par de l'eau, un mélange d'eau et d'un ou de plusieurs solvants ou par un ou plusieurs solvants. Les solvants sont des solvants organiques, acceptables en pharmacie ou en cosmétique.

Le milieu particulièrement préféré est un milieu anhydre c'est-à-dire contenant moins de 1% d'eau.

Les solvants plus particulièrement préférés sont choisis parmi les alcools inférieurs en C1-C4, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool tertibutylique; les alkylèneglycols comme le propylèneglycol; des alkyléthers de mono- et de dialkylèneglycol, dans lesquels les groupes alkyle et alkylène ont de préférence 1 à 4 atomes de carbone tels que plus particulièrement le monoéthyléther d'éthylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol et le monoéthyléther de diéthylèneglycol.

Le milieu anhydre est constitué de préférence par un alcool inférieur en C1-C4 ou un mélange d'alcool en C1-C4 et d'un alkylèneglycol.

Les milieux physiologiquement acceptables peuvent être épaissis ou non et on peut utiliser pour épaissir des agents épaississants et/ou gélifiants bien connus dans l'état de la technique, tels que plus particulièrement les hétérobiopolysaccharides tels que la gomme de xanthane ou les sclérogucanes, les dérivés de cellulose, les polymères acryliques réticulés ou non.

Les solvants, lorsqu'ils sont utilisés dans un milieu aqueux, sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 1 et 80% en poids par rapport au poids total de la composition ou de chacun des composants.

Les épaississants sont utilisés de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids, et en particulier entre 0,4 et 3% en poids, par rapport au poids de chacun des composants lorsqu'ils sont utilisés de façon séparée ou par rapport au poids total de la composition contenant les composants (A) et (B).

Les compositions constituées, soit par des composants (A) et (B), ou par la composition contenant les deux composants (A) et (B), peuvent également contenir tous autres adjuvants habituellement utilisés dans les compositions destinées à une application topique à utilisation cosmétique ou pharmaceutique et plus particulièrement des agents conservateurs, des agents complexants, des colorants, des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents tensio-actifs, anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, ainsi que leurs mélanges.

Le pH de ces compositions peut varier entre 4 et 9.

Dans le composant (B), les dérivés de pyrimidine de formule (I) peuvent être présents, soit sous forme dissoute dans les milieux physiologiquement acceptables, ou alors en totalité ou partiellement en suspension dans ce milieu, et plus particulièrement sous forme de particules ayant une granulométrie inférieure à 80 microns, de préférence inférieure à 20 microns, et en particulier inférieure à 5 microns.

Une forme de réalisation de l'invention consiste à utiliser l'association conforme à l'invention sous forme d'une composition unique contenant les composants (A) et (B).

Une forme particulièrement préférée de la réalisation de l'invention consiste à conserver, dans des dispositifs séparés, les composants (A) et (B), et à préparer la composition contenant ces deux composants tout juste avant application.

Une autre forme de réalisation consiste enfin à appliquer les composants (A) et (B) de façon séparée, soit simultanément, soit de façon successive ou décalée dans le temps. Dans cette forme de réalisation, la composition (A) étant appliquée de préférence avant la composition (B).

L'association conforme à l'invention peut être conditionnée, dans ce cas, en particulier, dans un dispositif à plusieurs compartiments appelés "kit" ou nécessaire, dont un premier compartiment contient le composant (A) renfermant l'agent anti-inflammatoire non stéroïdien défini ci-dessus et le second compartiment contient le composant (B) à base du dérivé de pyrimidine de formule (I).

Ces compositions sont appliquées de préférence sur les cheveux ou le cuir chevelu. Elles peuvent s'appliquer, par exemple, après lavage du cuir chevelu et des cheveux à l'aide d'un shampooing.

Une forme de réalisation préférée consiste à appliquer 1 à 2 grammes de la composition selon l'invention sur la zone alopécique à une fréquence de une à deux applications par jour pendant 1 à 7 jours par semaine et ceci pendant une durée de 1 à 6 mois.

Conformément à l'invention, on peut également appliquer la composition contenant l'agent anti-inflammatoire non stéroïdien le soir et le composant (B) le matin.

La forme de réalisation préférée consiste à appliquer successivement ou même simultanément les composants (A) et (B) en procédant à un mélange au moment de l'application.

Les dispositifs à plusieurs compartiments peuvent être équipés dans ce but d'un dispositif de mélange bien connu dans l'état de la technique.

Le procédé conforme à l'invention vise le traitement thérapeutique de la chute des cheveux dans la mesure où il a une action sur le dysfonctionnement des mécanismes biologiques à l'origine de la pousse des cheveux.

L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'un médicament éventuellement à deux composants destiné à traiter la chute des cheveux et en particulier l'alopécie.

Ce procédé peut également être considéré comme un procédé de traitement cosmétique des cheveux dans la mesure où il améliore leur aspect.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On conditionne en kit deux compositions (A) et (B) renfermant respectivement :

(A) :

- Piroxicam 0,02 g
- Propylèneglycol 20,00 g
- Alcool éthylique 50,00 g
- Eau qsp 100,00 g

(B) :

- Minoxidil 1,50 g
- Propylèneglycol 20,00 g
- Alcool éthylique 50,00 g
- Eau qsp 100,00 g

On applique sur les parties alopéciques du cuir chevelu le mélange extemporané des deux compositions (A) et (B).

EXEMPLE 2

On conditionne en kit deux compositions (A) et (B) renfermant respectivement :

(A) :

- Diflunisal 0,50 g
- Propylèneglycol 20,00 g
- Alcool éthylique 50,00 g
- Eau qsp 100,00 g

(B) :

- Minoxidil 1,80 g
- Alcool éthylique 95,00 g
- Propylèneglycol qsp 100,00 g

On applique sur les parties alopéciques du cuir chevelu les compositions (A) et (B) en succession décalée dans le temps. On applique la composition (A) le matin et la composition (B) le soir.

EXEMPLE 3

On conditionne en kit deux compositions (A) et (B) renfermant respectivement :

(A) :

- Acide flufénamique 0,15 g
- Propylèneglycol 20,00 g
- Alcool éthylique 50,00 g
- Eau qsp 100,00 g

(B) :

- Minoxidil 2,50 g
- Propylèneglycol 20,00 g
- Alcool éthylique 50,00 g
- - Hydroxypropyl cellulose 2,00 g
- Eau qsp 100,00 g

On applique sur les parties alopéciques du cuir chevelu les deux compositions (A) et (B) en succession décalée dans le temps : composition (A) le matin, composition (B) le soir.

EXEMPLE 4

On prépare la composition suivante :

- Fénoprophène 3,75 g
- Minoxidil 0,625 g
- Propylène glycol distillé 6,45 g
- Alcool éthylique absolu qsp 100,00 g

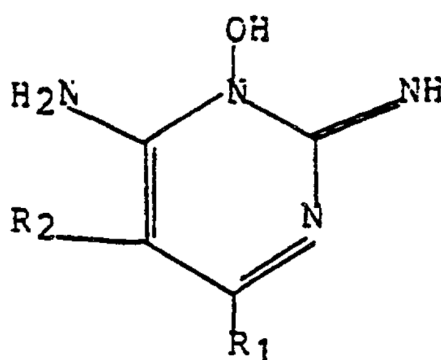
Cette lotion, appliquée quotidiennement sur les zones alopéciques du cuir chevelu engendre un effet positif sur la repousse des cheveux et la diminution de leur chute.

REVENDICATIONS

1. Association destinée à induire et à stimuler la croissance des cheveux et diminuer leur chute, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

a/ un composant (A) contenant dans un milieu physiologiquement acceptable au moins un agent anti-inflammatoire non stéroïdien choisi parmi les Oxicams, l'acide niflumique, le diclofenac, le diflunisal, l'acide flufénamique, le buféxamac, le fenbufène, le fénoprofène ainsi que leurs sels et esters physiologiquement acceptables;

b/ un composant (B) contenant dans un milieu physiologiquement acceptable au moins un dérivé de pyrimidine répondant à la formule :



dans laquelle R1 désigne un groupement –NR₃R₄

dans lequel R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène, un groupement alkyle, alcényle, alkylaryle, cycloalkyle, R₃ et R₄ peuvent également former un hétérocycle avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, choisi parmi les groupements aziridinyle, azétidinyle, pyrrolidinyle, pipéridinyle, hexahydroazépinyle, heptaméthylèneimine, octaméthylèneimine, morpholine et alkyl(inférieur)-4 pipérazidinyle, les groupements hétérocycliques pouvant être substitués sur les atomes de carbone par un à trois groupements alkyle inférieur, hydroxy ou alcoxy; le groupement R₂ est choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alcényle, alkylalcoxy, cycloalkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkylarylalkyle, alcoxyarylalkyle ou haloarylalkyle, ainsi que les sels d'addition d'acides physiologiquement acceptables, les composants (A) et (B) faisant partie d'une même composition ou étant destinés à être utilisés séparément, soit simultanément, soit de façon successive ou décalée dans le temps sur les cheveux et le cuir chevelu.

2. Association selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'Oxicam est constitué par le Piroxicam.

- 3.** Association selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est constitué par l'amino-6 dihydro-1,2 hydroxy-1 imino-2 pipéridino-4 pyrimidine ou "Minoxidil".
- 4.** Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que l'agent anti-inflammatoire non stéroïdien est utilisé dans le composant (A) dans des proportions comprises entre 0,01 et 5% en poids, de préférence entre 0,05 et 3% et plus particulièrement entre 0,05 et 2% en poids; que le dérivé de pyrimidine de formule (I) est utilisé dans le composant (B) dans des proportions comprises entre 0,05 et 10% en poids, de préférence entre 0,05 et 5% en poids et en particulier entre 0,5 et 4% en poids.
- 5.** Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les composants (A) et (B) sont utilisés dans des compositions uniques contenant l'agent anti-inflammatoire non stéroïdien dans des proportions comprises entre 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,02 et 2% et en particulier entre 0,02 et 1%, et que le dérivé de pyrimidine de formule (I) est utilisé dans des proportions comprises entre 0,05 et 6% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 5% et en particulier entre 0,5 et 3% en poids.
- 6.** Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le milieu physiologiquement acceptable est constitué par l'eau, un mélange d'eau ou d'un ou plusieurs solvants organiques ou par un ou plusieurs solvants organiques pharmaceutiquement ou cosmétiquement acceptables.
- 7.** Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le milieu physiologiquement acceptable est anhydre et contient des solvants organiques cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptables.
- 8.** Association selon la revendication 6 ou 7, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi les alcools inférieurs en C1-C4, les alkylèneglycols, les alkyléthers de mono- et de dialkylèneglycol.
- 9.** Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'un au moins des milieux physiologiquement acceptables des composants (A) et (B) est épaissi au moyen d'agents épaississants et/ou gélifiants.
- 10.** Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que l'un au moins des composants (A) et/ou (B) contient également au moins un adjuvant cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable choisi parmi des agents conservateurs, des agents complexants, des colorants, des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents tensio-actifs, anioniques, non ioniques ou amphotères, ainsi que leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères ainsi que leurs mélanges.

11. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit", caractérisé par le fait qu'il comprend dans un premier compartiment le composant (A) contenant dans un milieu physiologiquement acceptable au moins un agent anti-inflammatoire non stéroïdien choisi parmi les Oxicams, l'acide niflumique, le diclofénac, le diflunisal, l'acide flufénamique, le buféxamac, le fenbufène, le fénoprofène, et qui est défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, et dans un second compartiment le composant (B) contenant dans un milieu physiologiquement acceptable un dérivé de pyrimidine répondant à la formule (I).

12. Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour son application comme médicament dans le traitement de la chute des cheveux.

13. Utilisation de l'association selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour la préparation d'un médicament destiné à traiter la chute des cheveux.

14. Procédé de traitement cosmétique des cheveux ou du cuir chevelu, comprenant l'application de l'association définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
4 January 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/00001 A1

(51) International Patent Classification⁷: **A61K 7/50, (74)**
7/00, 7/48

(21) International Application Number:

(22) International Filing Date:

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(81) Designated States (*national*): AE, AL, AM, AT, AU (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)

Published:

- With international search report.
- Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING VITAMIN B3

(57) Abstract: According to the present invention there is provided a cosmetic composition comprising: (a) at least one quaternary ammonium agent said agent having a transition temperature of less than 50 °C; and (b) at least one thermosensitive skin benefit agent. The compositions of the present invention give good skin care benefits, such as good moisturisation, good hydration, good skin feel, good skin softness and/or good skin smoothness, with low levels of negatives and are easier to process.

Technical Field

The present invention relates to cosmetic compositions. In particular, the present invention relates to cosmetic compositions that provide good moisturisation, hydration, skin feel, skin softness and/or skin smoothness benefits.

Background to the Invention

Skin is made up of several layers of cells which coat and protect the keratin and collagen fibrous proteins that form the skeleton of its structure. The outermost of these layers, referred to as the stratum corneum, is known to be composed of 25nm protein bundles surrounded by 8nm thick layers. Anionic surfactants and organic solvents typically penetrate the stratum corneum membrane and, by delipidization (i.e. removal of the lipids from the stratum corneum), destroy its integrity. This destruction of the skin surface topography leads to a rough feel and may eventually permit the surfactant or solvent to interact with the keratin, creating irritation. Many people expose their skin to this type of insult every day. In addition, the skin can be damaged by other factors such as exposure to cold air or wind, mechanical abrasion, immersion in water etc. Thus, there exists a need for a way of mitigating or ameliorating this damage.

In the past compositions have been formulated that are claimed to assist the stratum corneum in maintaining its barrier and water-retention functions at optimum performance in spite of deleterious interactions which the skin may encounter in washing, work, and recreation. Desirable properties for such compositions are that they have good skin feel, water retention, moisturisation, absorption, and/or rub-in characteristics. Prior art compositions have attempted to deliver these properties by the use of one or more 'skin benefit agents'. However, some of these benefit agents are sensitive to elevated temperatures and can, therefore, be difficult to process. For example, one way of delivering

high moisturisation to the skin is to incorporate urea into a composition. Other benefits can be garnered from incorporating salicylic acid. Both of these materials are thermosensitive and, consequently, are difficult to process.

Quaternary ammonium agents are also known for use in cosmetic compositions. See, for example, WO-A-99/27904, WO-A-96/32089, and EP-A-789,076. Also, US-A-5,804,205 which discloses skin care compositions which are claimed to provide a high degree of moisturisation without leaving a "tacky" or "sticky" residue. The compositions contain quaternary ammonium compounds having two alkyl groups of 16-22 carbon atoms, humectant and non-irritating hydrophobic microspheres having an average particle size of less than 50 μm . It is claimed that the hydrophobic polymeric microspheres significantly reduce the "tackiness" associated with high humectant levels. However, some quaternary ammonium agents have a high melting temperature and so can be difficult to formulate with the above mentioned thermosensitive skin benefit agents.

It has now been unexpectedly found that compositions comprising at least one quaternary ammonium agent having a transition temperature of less than 50°C and at least one thermosensitive skin benefit agent provide high levels of the associated benefits such as moisturisation, hydration, skin feel, skin softness or skin smoothness, but show low levels of the associated negatives and are easier to process.

While not wishing to be bound by theory, it is believed that the quaternary ammonium agents of the present invention can vesiculate the thermosensitive skin benefit agents at a temperature which does not lead to decomposition of said benefit agents and drive their deposition onto the skin. This results in a smooth and uniform application of the thermosensitive skin benefit agent to the skin with reduced negatives such as tack/stickiness/greasiness. Also, it is believed that the quaternary ammonium agents help reduce the loss of thermosensitive skin benefit agents from the skin due to environmental factors such as water or abrasion. Moreover, it is believed that the quaternary ammonium agents themselves deliver skin care benefits, such as good moisturisation, good skin feel, good skin softness.

Summary of the Invention

According to the present invention there is provided a cosmetic composition comprising:

- (a) at least one quaternary ammonium agent said agent having a transition temperature of less than 50°C; and
- (b) at least one thermosensitive skin benefit agent.

The compositions of the present invention give good skin care benefits, such as good moisturisation, good hydration, good skin feel, good skin softness and/or good skin smoothness, with low levels of negatives and are easier to process.

Detailed Description of the Invention

The compositions of the present invention comprise at least one quaternary ammonium agent having a transition temperature of less than 50°C and at least one thermosensitive skin benefit agent. These elements will be described in more detail below.

The present compositions can be used for any suitable purpose. In particular, the present compositions are suitable for topical application to the skin. In particular, the skin care compositions can be in the form of creams, lotions, gels, and the like. Preferably the cosmetic compositions herein are in the form of an oil-in-water emulsion of one or more oil phases in an aqueous continuous phase, each oil phase comprising a single oily component or a mixture of oily components in miscible or homogeneous form but said different oil phases containing different materials or combinations of materials from each other.

The compositions of the present invention preferably comprise vesicles. Preferably said vesicles comprise the quaternary ammonium compound together with thermosensitive skin benefit agent. As used herein the term "vesicle" means one or more bilayers arranged in a closed, usually spherical geometry, said bilayer comprises quaternary ammonium agent as described hereinbelow.

Preferably the compositions of the present invention comprise less than 10%, preferably less than 5%, more preferably less than 3%, even more preferably 0%, by weight, of anionic surfactant.

The compositions of the present invention are preferably formulated so as to have a product viscosity of at least about 1,000 mPa.s and preferably in the range from about 1,000 to about 300,000 mPa.s, more preferably from about 2,500 to about 250,000 mPa.s and especially from about 5,000 to about 200,000 mPa.s (26.8°C, neat, Brookfield DV-II+ Spindle CP52/CP41).

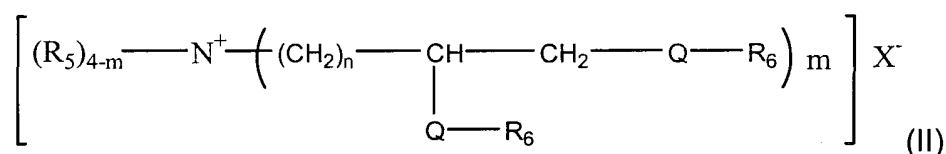
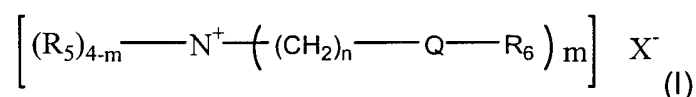
Quaternary Ammonium Agent

The compositions of the present invention must comprise at least one quaternary ammonium agent having a transition temperature of less than 50°C. Any quaternary ammonium agent suitable for use in cosmetic compositions may be used herein. As used herein the term "quaternary ammonium agent" means a compound or mixture of compounds having a quaternary nitrogen atom substituted with one or more, preferably two, moieties containing six or more carbon atoms. As used herein the term "transition temperature" means the temperature at which the quaternary ammonium agent transitions from one phase to another. Transition temperature can be measured using differential scanning calorimetry techniques (DSC) which are well-known to the person skilled in the art. In the present invention, the relevant transition temperature is the temperature at which the quaternary ammonium agents pass from a tightly ordered "gel" or "solid" phase, to a liquid-crystal phase where the freedom of movement of individual molecules is higher and vesicle formation can occur. Preferably the quaternary ammonium agents for use herein are selected from those having a quaternary nitrogen substituted with two moieties wherein each moiety comprises ten or more, preferably 12 or more, carbon atoms. Highly preferred quaternary ammonium agents for use herein are selected from those which are able to form vesicles in polar solvents, as detected by microscopic analysis (polarised light microscopy at a magnification of x60 using a Nikon Eclipse E800 microscope).

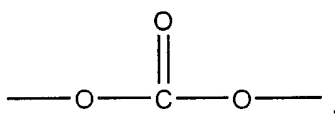
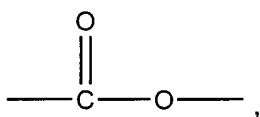
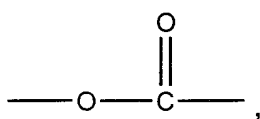
Preferably the present compositions comprise at least 0.01%, more preferably at least 0.1%, even more preferably at least 1%, still more preferably at least 3%, by weight, of quaternary ammonium agent.

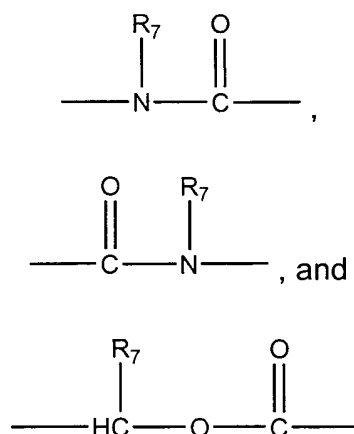
Preferably the quaternary ammonium agents for use herein are selected from:

(a) quaternary ammonium compounds according to general formula (I) or (II):



wherein, each R_5 unit is independently selected from hydrogen, branched or straight chain C_1 - C_6 alkyl, branched or straight chain C_1 - C_6 hydroxyalkyl and mixtures thereof, preferably methyl and hydroxyethyl; each R_6 unit is independently linear or branched C_{11} - C_{22} alkyl, linear or branched C_{11} - C_{22} alkenyl, and mixtures thereof; X^- is an anion which is compatible with skin care actives and adjunct ingredients; m is from 1 to 4, preferably 2; n is from 1 to 4, preferably 2 and Q is a carbonyl unit selected from:



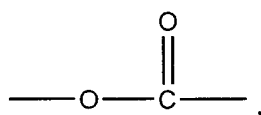


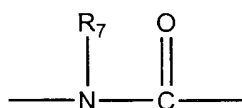
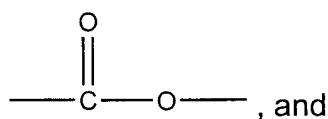
wherein R₇ is hydrogen, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ hydroxyalkyl, and mixtures thereof.

In the above quaternary ammonium compound example, the unit -QR₆ contains a fatty acyl unit which is typically derived from a triglyceride source. The triglyceride source is preferably derived from tallow, partially hydrogenated tallow, lard, partially hydrogenated lard, vegetable oils and/or partially hydrogenated vegetable oils, such as, canola oil, safflower oil, peanut oil, rapeseed oil, sunflower oil, corn oil, soybean oil, tall oil, rice bran oil, etc. and mixtures of these oils.

The counterion, X⁻ in the above compounds, can be any compatible anion, preferably the anion of a strong acid, for example, chloride, bromide, methylsulfate, ethylsulfate, sulfate, nitrate and the like, more preferably chloride or methyl sulfate. The anion can also, but less preferably, carry a double charge in which case X⁻ represents half a group.

The preferred quaternary ammonium compounds of the present invention are the diester and/or diamide Quaternary Ammonium (DEQA) compounds, the diesters and diamides having general formula (II), wherein the carbonyl group Q is selected from:



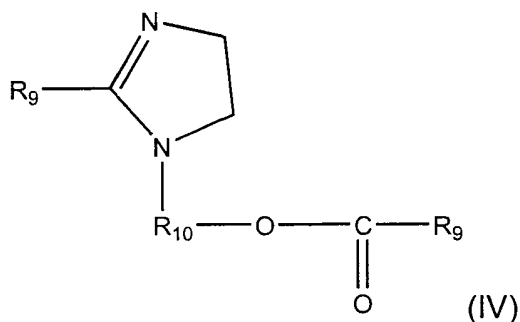
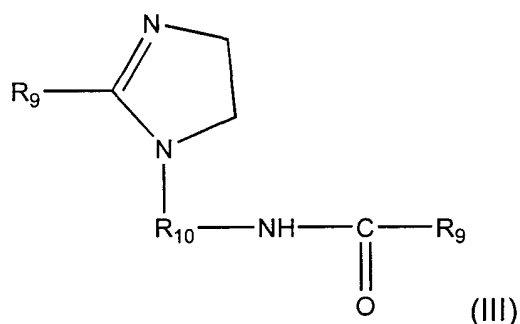


Tallow, canola and palm oil are convenient and inexpensive sources of fatty acyl units which are suitable for use in the present invention as R₆ units.

The counterion, X⁻, can be chloride, bromide, methylsulfate, formate, sulfate, nitrate, and mixtures thereof. In fact, the anion, X, is merely present as a counterion of the positively charged quaternary ammonium compounds. The scope of this invention is not considered limited to any particular anion.

As used herein, when the diester is specified, it will include the monoester and triester that are normally present as a result of the manufacture process.

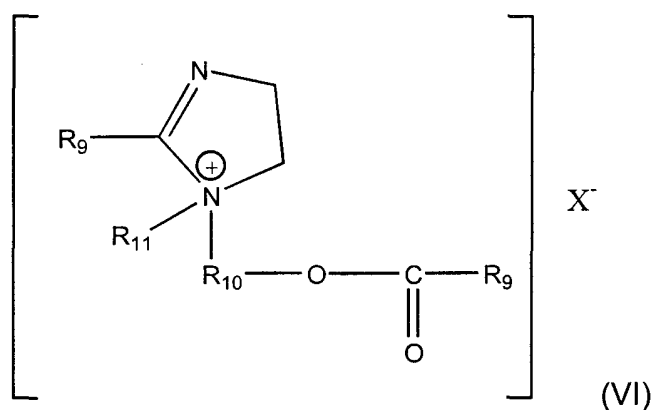
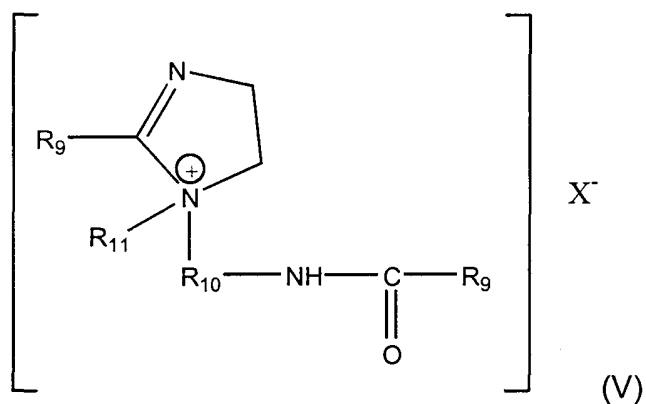
(b) quaternary ammonium compounds according to general formula (III) or (IV):



wherein R_9 is an acyclic aliphatic C_{15} - C_{21} hydrocarbon group and R_{10} is a C_1 - C_6 alkyl or alkylene group.

These ammonium compounds, having a pKa value of not greater than about 4, are able to generate a cationic charge in situ when dispersed in an aqueous solution, providing that the pH of the final composition is not greater than about 6.

(c) quaternary ammonium compounds according to general formula (V) or (VI):

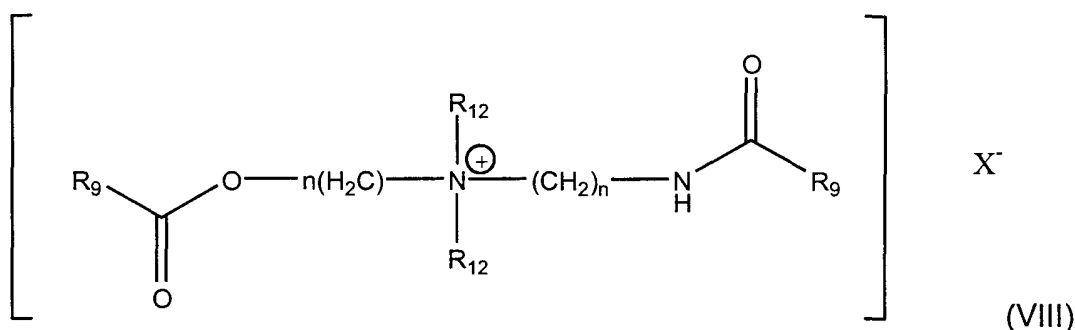
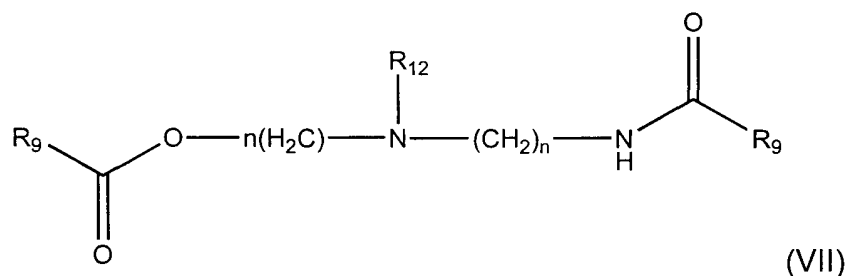


wherein R_9 & R_{10} are as specified hereinabove and R_{11} is selected from C_1 - C_4 alkyl and hydroxyalkyl groups.

The counterion, X^- , can be chloride, bromide, methylsulfate, formate, sulfate, nitrate, and mixtures thereof. In fact, the anion, X , is merely present as a

counterion of the positively charged quaternary ammonium compounds. The scope of this invention is not considered limited to any particular anion.

(d) quaternary ammonium compounds according to general formula (VII) or (VIII):

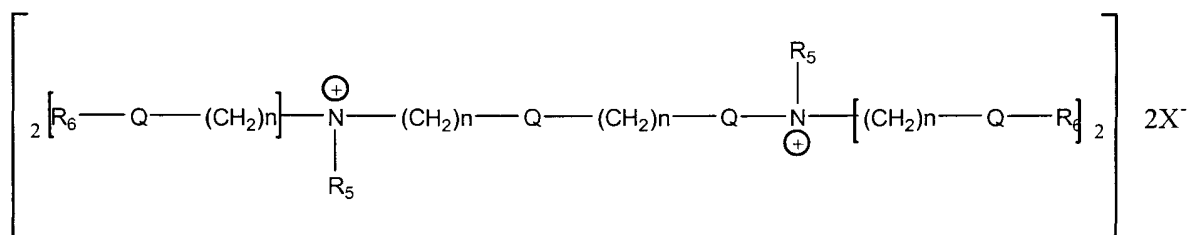


wherein, n is from 1 to 6, R₉ is selected from acyclic aliphatic C₁₅-C₂₁ hydrocarbon groups and R₁₂ is selected from C₁-C₄ alkyl and hydroxyalkyl groups.

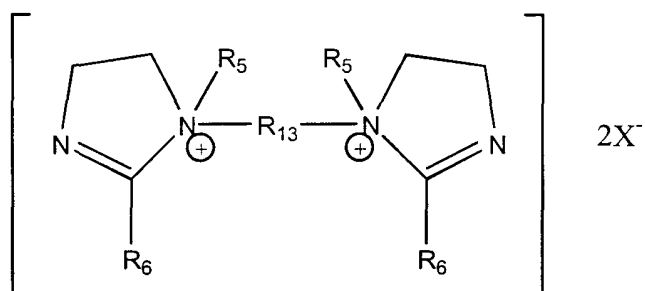
These ammonium compounds, having a pK_a value of not greater than about 4, are able to generate a cationic charge in situ when dispersed in an aqueous solution, providing that the pH of the final composition is not greater than about 6.

The counterion, X⁻, can be chloride, bromide, methylsulfate, formate, sulfate, nitrate, and mixtures thereof. In fact, the anion, X, is merely present as a counterion of the positively charged quaternary ammonium compounds. The scope of this invention is not considered limited to any particular anion.

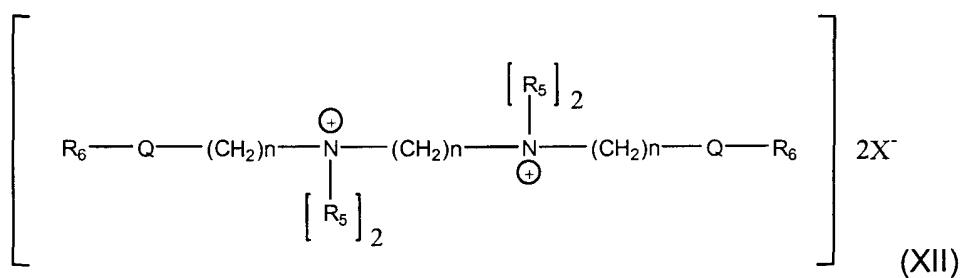
(e) diquatery ammonium compounds according to general formula (X), (XI), (XII) or (XIII):



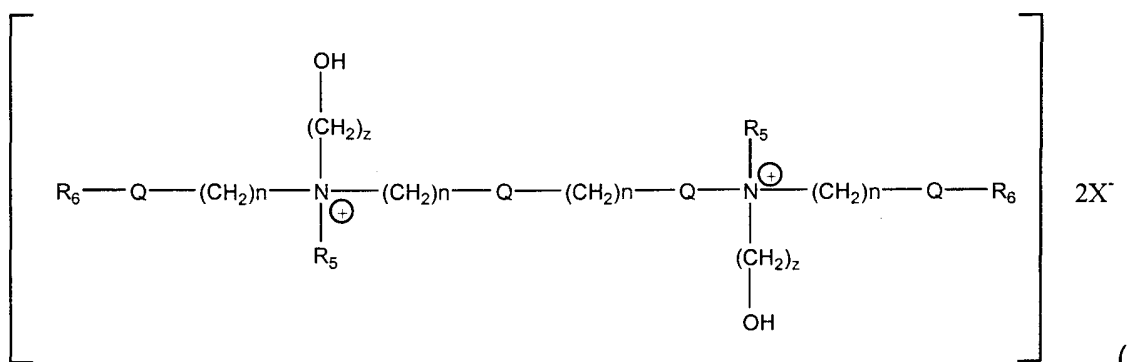
(X)



(XI)



(XII)

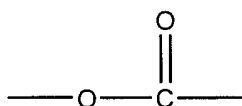


XIII)

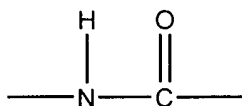
wherein R_5 , R_6 , Q , n & X^- are as defined hereinabove in relation to general formula (II) and (III), R_{13} is selected from C_1 - C_6 alkylene groups, preferably an ethylene group and z is from 0 to 4.

(f) mixtures of the above quaternary ammonium compounds.

The preferred quaternary ammonium agents for use in the present invention are those described in section (b) hereinabove. In particular, diester and/or diamide quaternary ammonium (DEQA) compounds according to general formula (II) hereinabove are preferred. Preferred diesters for use herein are those according to general formula (II) wherein R_5 , R_6 , and X^- are as defined hereinabove and Q is:



Preferred diamides for use herein are those according to general formula (II) wherein R_5 , R_6 , and X^- are as defined hereinabove and Q is:



Preferred examples of quaternary ammonium compounds suitable for use in the compositions of the present invention are N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N,N-dimethyl ammonium chloride, N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxyethyl) ammonium methyl sulfate, N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N-methyl, N-(2-hydroxyethyl) ammonium chloride and mixtures thereof. Particularly preferred for use herein is N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxyethyl) ammonium methyl sulfate.

Although quaternary ammonium compounds are derived from "canolyl" fatty acyl groups are preferred, other suitable examples of quaternary ammonium compounds are derived from fatty acyl groups wherein the term "canolyl" in the above examples is replaced by the terms "tallowyl, cocoyl, palmlyl, lauryl, oleyl,

ricinoleyl, stearyl, palmityl” which correspond to the triglyceride source from which the fatty acyl units are derived. These alternative fatty acyl sources can comprise either fully saturated, or preferably at least partly unsaturated chains.

Thermosensitive Skin Benefit Agents

A second essential element of the compositions of the present invention is that they comprise at least one thermosensitive skin benefit agent. As used herein the term “thermosensitive skin benefit agent” means any compound or mixture of compounds which begins to decompose when heated to above 50°C. Any thermosensitive skin benefit agent may be used herein provided it is compatible for use in cosmetic compositions. Preferably, the compositions of the present invention comprise at least 0.01%, more preferably at least about 0.1%, even more preferably at least about 0.5%, by weight of thermosensitive skin benefit agent.

Preferred thermosensitive skin benefit agents include thermosensitive vitamins: such as vitamin A and derivatives, tocopherol, β -carotene, vitamin D₃; thermosensitive plant oils such as those with a high content of poly-unsaturated fatty acids e.g. wheat germ oil, sunflower oil, grape seed oil, soybean oil, evening primrose oil; thermosensitive plant extracts such as calendula extract, Ivy extract, algae extracts; thermosensitive proteins such as hydrolysed collagen, hydrolysed elastin, hydrolysed wheat protein, proteoglycan; volatiles such as low viscosity dimethicone, cyclomethicone, isododecane, isopropanol; phospholipids such as lecithin; sunfilters such as phenyl benzimidazole sulfonic acid (Eusolex 232), benzophenone-2, benzophenone-4, benzophenone-6; peroxides: like benzoyl peroxide and hydrogen peroxide; thermosensitive antibacterials such as tetracycline, doxycycline, chlortetracycline, oxytetracycline, minocycline, tetracycline HCL, doxycycline HCL, Triclosan and triclocarbanilide; bisabolol; dihydroxyacetone; salicylic acid; propylene glycols; urea; and mixtures thereof.

More preferred thermosensitive skin benefit agents for use in the present compositions are selected from vitamin A and derivatives; salicylic acid; tocopherol, β -carotene, vitamin D₃; urea and mixtures thereof.

Optional Ingredients

The compositions herein can contain a variety of optional components suitable for rendering the present compositions more cosmetically or aesthetically acceptable or to provide them with additional usage benefits. Such conventional optional ingredients are well-known to those skilled in the art. These include any cosmetically acceptable ingredients such as those found in the *CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 7th edition, edited by Wenninger and McEwen, (The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, Inc., Washington, D.C., 1997)*. Some non-limiting examples of these optional ingredients are given below.

Skin Benefit Agent

It is highly preferred that the compositions of the present invention comprise a skin benefit agent. As used herein the term "skin benefit agent" means any compound or mixture of compounds which, for example, gives moisturisation, protection, skin feel, skin softness and/or skin smoothness benefits to the skin. Preferred skin benefit agents for use herein are humectants, emollients and mixtures thereof. Preferably the compositions of the present invention comprise humectants and emollients.

Preferably the compositions of the present invention comprise at least 1% by weight of skin benefit agent. More preferably the present compositions comprise from 2% to 70%, preferably 5% to 60%, even more preferably 10% to 55%, by weight of skin benefit agent.

Humectant

A highly preferred optional ingredient for the compositions of the present invention is humectant. As used herein the term "humectant" means a substance which provides the skin with water-retention benefits. Preferably, the compositions of the present invention comprise at least 1%, more preferably at least 5%, even more preferably at least 10%, even more still preferably at least 20%, by weight of humectant.

Any humectant suitable for use in cosmetic compositions may be used herein. Non-limiting examples of suitable humectants for use in the present invention

are described in WO98/22085, WO98/18444 and WO97/01326. Preferably the humectants for use herein are selected from, but not limited to; amino acids and derivatives thereof such as proline and arginine aspartate, 1,3-butylene glycol, and water and codium tomentosum extract, collagen amino acids or peptides, creatinine, diglycerol, biosaccharide gum-1, glucamine salts, glucuronic acid salts, glutamic acid salts, polyethylene glycol ethers of glycerine (e.g. glycereth 20), glycerine, glycerol monopropoxylate, glycogen, hexylene glycol, honey, and extracts or derivatives thereof, hydrogenated starch hydrolysates, hydrolyzed mucopolysaccharides, inositol, keratin amino acids, urea, LAREX A-200 (available from Larex), glycosaminoglycans, methoxy PEG 10, methyl gluceth-10 and -20 (both commercially available from Amerchol located in Edison, NJ), methyl glucose, 3-methyl-1,3-butanediol, N-acetyl glucosamine salts, polyethylene glycol and derivatives thereof (such as PEG 15 butanediol, PEG 4, PEG 5 pentaerythritol, PEG 6, PEG 8, PEG 9), pentaerythritol, 1,2 pentanediol, PPG-1 glyceryl ether, PPG-9, 2-pyrrolidone-5-carboxylic acid and its salts such as glyceryl pca, saccharide isomerate, SEACARE (available from Secma), sericin, sodium acetylhyaluronate, sodium hyaluronate, sodium poly-aspartate, sodium polyglutamate, sorbeth 20, sorbeth 6, sugar and sugar alcohols and derivatives thereof such as glucose, mannose and polyglycerol sorbitol, trehalose, triglycerol, trimethylolpropane, tris (hydroxymethyl) amino methane salts, and yeast extract, and mixtures thereof.

More preferably, the humectants for use herein are selected from glycerine, butylene glycol, and derivatives thereof, or mixtures thereof. Even more preferably, the humectant for use herein is glycerine.

Emollients

Another highly preferred optional ingredient of the compositions of the present invention is emollient. Emollients tend to lubricate the skin, increase the smoothness and suppleness of the skin, prevent or relieve dryness of the skin, and/or protect the skin. A wide variety of suitable emollients are known and may be used herein. *Sagarin, Cosmetics, Science and Technology, 2nd Edition, Vol. 1, pp. 32-43 (1972)* contains numerous examples of materials suitable for use as emollients. Preferably the compositions of the present invention comprise

greater than 1%, more preferably at least 5%, even more preferably at least 10%, by weight, of emollient.

Preferably the emollients for use herein are selected from:

- i) Straight and branched chain hydrocarbons having from about 7 to about 40 carbon atoms, such as dodecane, squalane, petrolatum, cholesterol and derivatives thereof, hydrogenated polyisobutylene, isohexadecane and the C₇-C₄₀ isoparaffins, which are C₇-C₄₀ branched hydrocarbons.
- ii) C₁-C₃₀ alcohol esters of C₁-C₃₀ carboxylic acids and of C₂-C₃₀ dicarboxylic acids, e.g. isononyl isononanoate, isopropyl myristate, myristyl propionate, isopropyl stearate, behenyl behenate, dioctyl maleate, diisopropyl adipate, and diisopropyl dilinoleate.
- iii) mono-, di- and tri- glycerides of C₁-C₃₀ carboxylic acids and ethoxylated derivatives thereof. Suitable polyethylene glycol derivatives of glycerides include PEG-20 almond glycerides, PEG-60 almond glycerides, PEG-11 avocado glycerides, PEG-6 capric/caprylic glycerides, PEG-8 capric/caprylic glycerides, PEG-20 corn glycerides, PEG-60 corn glycerides, PEG-60 evening primrose glycerides, PEG-7 glyceryl cocoate, PEG-30 glyceryl cocoate, PEG-40 glyceryl cocoate, PEG-78 glyceryl cocoate, PEG-80 glyceryl cocoate, PEG-12 glyceryl dioleate, PEG-15 glyceryl isostearate, PEG-20 glyceryl isostearate, PEG-30 glyceryl isostearate, PEG-75 cocoa butter glycerides, PEG-20 hydrogenated palm oil glycerides, PEG-70 mango glycerides, PEG-13 mink glycerides, PEG-75 shorea butter glycerides, PEG-10 olive glycerides, PEG-12 palm kernel glycerides, PEG-45 palm kernel glycerides, PEG-8 glyceryl laurate and PEG-30 glyceryl laurate. Mixtures of polyethylene glycol derivatives of glycerides can also be used herein.
- iv) alkylene glycol esters of C₁-C₃₀ carboxylic acids, e.g. ethylene glycol mono- and di- esters, and propylene glycol mono- and di- esters of C₁-C₃₀ carboxylic acids e.g., ethylene glycol distearate.
- v) Organopolysiloxane oils. The organopolysiloxane oil may be volatile, non-volatile, or a mixture of volatile and non-volatile silicones. The term "non-volatile" as used in this context refers to those silicones that are liquid under ambient conditions and have a flash point (under one atmospheric pressure) of or greater than about 100°C. The term "volatile" as used in this context refers to all other silicone oils. Suitable organopolysiloxanes can be

selected from a wide variety of silicones spanning a broad range of volatilities and viscosities. Non-volatile polysiloxanes are preferred. Suitable silicones are disclosed in U.S. Patent No. 5,069,897, issued December 3, 1991. Preferred for use herein are organopolysiloxanes selected from polyalkylsiloxanes, alkyl substituted dimethicones, dimethiconols, polyalkylaryl siloxanes, and mixtures thereof. More preferred for use herein are polyalkylsiloxanes and cyclomethicones. Preferred among the polyalkylsiloxanes are dimethicones.

- vi) Vegetable oils and hydrogenated vegetable oils. Examples of vegetable oils and hydrogenated vegetable oils include safflower oil, castor oil, coconut oil, cottonseed oil, menhaden oil, palm kernel oil, palm oil, peanut oil, soybean oil, rapeseed oil, linseed oil, rice bran oil, pine oil, sesame oil, sunflower seed oil, partially and fully hydrogenated oils from the foregoing sources, and mixtures thereof.
- vii) animal fats and oils, e.g. cod liver oil, lanolin and derivatives thereof such as acetylated lanolin and isopropyl lanolate. Lanolin oil is preferred.
- viii) Also useful are C₄-C₂₀ alkyl ethers of polypropylene glycols, C₁-C₂₀ carboxylic acid esters of polypropylene glycols, and di- C₈-C₃₀ alkyl ethers, examples of which include PPG-14 butyl ether, PPG-15 stearyl ether, dioctyl ether, dodecyl octyl ether, and mixtures thereof.
- ix) polyol carboxylic acid esters.
- x) mixtures of the above.

Preferred emollients for use in the compositions herein are selected from dodecane, squalane, cholesterol and derivatives thereof, isohexadecane, isononyl isononanoate, petrolatum, lanolin and derivatives thereof, safflower oil, castor oil, coconut oil, cottonseed oil, palm kernel oil, palm oil, peanut oil, soybean oil, polyol carboxylic acid esters and mixtures thereof. More preferred emollients for use herein are selected from polyol carboxylic acid esters, petrolatum and mixtures thereof.

These esters are derived from a sugar or polyol moiety and one or more carboxylic acid moieties. Depending on the constituent acid and sugar, these esters can be in either liquid or solid form at room temperature. Examples of liquid esters include: glucose tetraoleate, the glucose tetraesters of soybean oil

fatty acids (unsaturated), the mannose tetraesters of mixed soybean oil fatty acids, the galactose tetraesters of oleic acid, the arabinose tetraesters of linoleic acid, xylose tetralinoleate, galactose pentaoleate, sorbitol tetraoleate, the sorbitol hexaesters of unsaturated soybean oil fatty acids, xylitol pentaoleate, sucrose tetraoleate, sucrose pentaoleate, sucrose hexaoleate, sucrose heptaoleate, sucrose octaoleate, and mixtures thereof. Examples of solid esters include: sorbitol hexaester in which the carboxylic acid ester moieties are palmitoleate and arachidate in a 1:2 molar ratio; the octaester of raffinose in which the carboxylic acid ester moieties are linoleate and behenate in a 1:3 molar ratio; the heptaester of maltose wherein the esterifying carboxylic acid moieties are sunflower seed oil fatty acids and lignocerate in a 3:4 molar ratio; the octaester of sucrose wherein the esterifying carboxylic acid moieties are oleate and behenate in a 2:6 molar ratio; and the octaester of sucrose wherein the esterifying carboxylic acid moieties are laurate, linoleate and behenate in a 1:3:4 molar ratio. A preferred solid material is sucrose polyester in which the degree of esterification is 7-8, and in which the fatty acid moieties are C18 mono- and/or di-unsaturated and behenic, in a molar ratio of unsaturates: behenic of 1:7 to 3:5. A particularly preferred solid sugar polyester is the octaester of sucrose in which there are about 7 behenic fatty acid moieties and about 1 oleic acid moiety in the molecule. Other materials include cottonseed oil or soybean oil fatty acid esters of sucrose. The ester materials are further described in, U. S. Patent No. 2,831,854, U. S. Patent No. 4,005,196, to Jandacek, issued January 25, 1977; U. S. Patent No. 4,005,195, to Jandacek, issued January 25, 1977, U. S. Patent No. 5,306,516, to Letton et al., issued April 26, 1994; U. S. Patent No. 5,306,515, to Letton et al., issued April 26, 1994; U. S. Patent No. 5,305,514, to Letton et al., issued April 26, 1994; U. S. Patent No. 4,797,300, to Jandacek et al., issued January 10, 1989; U. S. Patent No. 3,963,699, to Rizzi et al, issued June 15, 1976; U. S. Patent No. 4,518,772, to Volpenhein, issued May 21, 1985; and U. S. Patent No. 4,517,360, to Volpenhein, issued May 21, 1985.

The polyol fatty acid polyesters suitable for use herein can be prepared by a variety of methods well known to those skilled in the art. These methods include: transesterification of the polyol with methyl, ethyl or glycerol fatty acid esters using a variety of catalysts; acylation of the polyol with a fatty acid

chloride; acylation of the polyol with a fatty acid anhydride; and acylation of the polyol with a fatty acid, per se. See, for example, U.S. Patent No. 2,831,854; U.S. Patent No. 4,005,196, to Jandacek, issued January 25, 1977.

An especially preferred material is known by the INCI name sucrose polycottonseedate.

Other Skin Benefit Agents

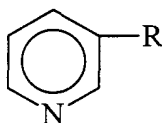
Other skin benefit agents may be useful in the compositions of the present invention. Examples of other skin benefit agents that may be used in the present compositions include:

(a) Vitamin Compounds

Other than those discussed hereinabove, the present compositions may comprise vitamin compounds, precursors, and derivatives thereof. These vitamin compounds may be in either natural or synthetic form. Suitable vitamin compounds include, Vitamin B (e.g., niacin, niacinamide, riboflavin, pantothenic acid, etc.), Vitamin C (e.g., ascorbic acid, etc.), Vitamin D (e.g., ergosterol, ergocalciferol, cholecalciferol, etc.), and Vitamin K (e.g., phytonadione, menadione, phthiocol, etc.) compounds.

Preferred vitamin compounds for use in the compositions of the present invention are vitamin B₃ compounds. Vitamin B₃ compounds are particularly useful for regulating skin condition as described WO-A-97/39733. When present, the compositions of the present invention preferably comprise from about 0.01% to about 50%, more preferably from about 0.1% to about 10%, even more preferably from about 0.5% to about 5%, by weight, of the vitamin B₃ compound.

As used herein, "vitamin B₃ compound" means a compound having the formula:



wherein R is -CONH₂ (i.e., niacinamide), -COOH (i.e., nicotinic acid) or -CH₂OH (i.e., nicotiny alcohol); derivatives thereof; and salts of any of the foregoing.

Exemplary derivatives of the foregoing vitamin B₃ compounds include nicotinic acid esters, including non-vasodilating esters of nicotinic acid, nicotiny amino acids, nicotiny alcohol esters of carboxylic acids, nicotinic acid N-oxide and niacinamide N-oxide.

Examples of suitable vitamin B₃ compounds are well known in the art and are commercially available from a number of sources, e.g., the Sigma Chemical Company (St. Louis, MO); ICN Biomedicals, Inc. (Irvin, CA) and Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI).

The vitamin compounds may be included as the substantially pure material, or as an extract obtained by suitable physical and/or chemical isolation from natural (e.g., plant) sources.

Other preferred vitamin compounds include pantothenic acid and/or a pantothenic acid precursor or derivative. Pantothenic acid, which is also known as N-(2,4-dihydroxy-3,3-dimethylbutyryl)-B-alanine, is a member of the B complex vitamins and is sometimes known as vitamin B₅. Pantothenic acid is a dietary essential for most mammals. The material can exist as the D(+) form, the L(-) form, and the racemate. See The Merck Index, Tenth Edition, entry 6877, p. 1007 (1983).

A variety of pantothenic acid precursors or derivatives are known and or can be synthesized. Nonlimiting examples include the alcohol, aldehyde, alcohol esters, acid esters, and the like. Suitable examples are detailed in U.S. Patents 3,230,228; 4,514,338; 4,602,036; 5,136,093; and 5,750,122. Especially preferred for use in the compositions of the instant invention is the alcohol derivative of pantothenic acid. This alcohol, which is also known as panthenol, pantothenol, pantothenyl alcohol, and 2,4-dihydroxy-N-(3-hydroxypropyl)-3,3-dimethylbutanamide is a stable source of pantothenic acid activity. Like the parent acid, panthenol can exist as the D(+) form, the L(-) form, and the racemate. See The Merck Index, Tenth Edition, entry 2910, p. 426 (1983).

The pantothenic acid precursors or derivatives are effective in reducing the irritation caused by vitamin B₃ compounds as a result of individual factors (e.g., hypersensitivity) and/or environmental conditions. With respect to environmental conditions, the irritation reducing compositions of the present invention are preferably administered under environmental temperatures of from 20°C to 55°C, preferably from 25°C to 50°C, most preferably from 30°C to 45°C and/or relative humidities of from 50% to 100%, preferably from 65% to 100%, most preferably from 80% to 100%.

The pantothenic acid and or pantothenic acid precursor or derivative of the compositions useful in the instant invention is preferably present in an amount of from 0.1% to 10%, more preferably from 0.1% to 5%, and most preferably from 0.5% to 3.5%.

Other preferred vitamin compounds useful herein include tocopherol-based anti-oxidant/radical scavengers. Preferred tocopherol-based anti-oxidant/radical scavengers are selected from tocopherol (vitamin E), tocopherol acetate, tocopherol sorbate, other esters of tocopherol, and mixtures thereof. Preferably tocopherol acetate. For example, the use of tocopherol esters including tocopherol acetate in topical compositions and applicable to the present invention is described in U.S. Patent No. 5,786,384.

Preferably the compositions of the present invention comprise from 0.1% to 10%, more preferably from 0.1% to 5%, by weight of the composition of tocopherol-based anti-oxidant/radical scavenger.

(b) Anti-Wrinkle and Anti-Skin Atrophy Actives

Examples of anti-wrinkle and anti-skin atrophy actives that may be used in the compositions of the present invention include, but are not limited to, retinoic acid and its derivatives (e.g., cis and trans); retinol; retinyl esters; niacinamide; sulfur-containing D and L amino acids and their derivatives and salts, particularly the N-acetyl derivatives, a preferred example of which is N-acetyl-L-cysteine; thiols, e.g., ethane thiol; hydroxy acids, phytic acid, lipoic acid; lysophosphatidic acid, and skin peel agents (e.g., phenol and the like).

(c) Antimicrobial and Antifungal Actives

Examples of antimicrobial and antifungal actives that may be used in the compositions of the present invention include, but are not limited to, β -lactam drugs, quinolone drugs, ciprofloxacin, norfloxacin, tetracycline, erythromycin, amikacin, 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy diphenyl ether, 3,4,4'-trichlorocarbaniide, phenoxyethanol, phenoxy propanol, phenoxyisopropanol, doxycycline, capreomycin, chlorhexidine, chlortetracycline, oxytetracycline, clindamycin, ethambutol, hexamidine isethionate, metronidazole, pentamidine, gentamicin, kanamycin, lineomycin, methacycline, methenamine, minocycline, neomycin, netilmicin, paromomycin, streptomycin, tobramycin, miconazole, tetracycline hydrochloride, erythromycin, zinc erythromycin, erythromycin estolate, erythromycin stearate, amikacin sulfate, doxycycline hydrochloride, capreomycin sulfate, chlorhexidine gluconate, chlorhexidine hydrochloride, chlortetracycline hydrochloride, oxytetracycline hydrochloride, clindamycin hydrochloride, ethambutol hydrochloride, metronidazole hydrochloride, pentamidine hydrochloride, gentamicin sulfate, kanamycin sulfate, lineomycin hydrochloride, methacycline hydrochloride, methenamine hippurate, methenamine mandelate, minocycline hydrochloride, neomycin sulfate, netilmicin sulfate, paromomycin sulfate, streptomycin sulfate, tobramycin sulfate, miconazole hydrochloride, amantadine hydrochloride, amantadine sulfate, octopirox, parachlorometaxyleneol, nystatin, tolnaftate, zinc pyrithione and clotrimazole.

(d) Sunscreen Actives

The compositions herein may also comprise sunscreen actives. A wide variety of sunscreen agents are useful herein. These sunscreen agents include both organic compounds and their salts as well as inorganic particulate materials. Without being limited by theory, it is believed that sunscreen agents provide protection from ultraviolet radiation by one or more of the following mechanisms including absorption, scattering, and reflection of the ultraviolet radiation. Nonlimiting examples of these sunscreen agents are described in U.S. Patent No. 5,087,445, to Haffey et al., issued February 11, 1992; U.S. Patent No. 5,073,372, to Turner et al., issued December 17, 1991; U.S. Patent No. 5,073,371, to Turner et al. issued December 17, 1991; U.S. Patent No. 5,160,731, to Sabatelli et al., issued November 3, 1992; U.S. Patent No.

5,138,089, to Sabatelli, issued August 11, 1992; U.S. Patent No. 5,041,282, to Sabatelli, issued August 20, 1991; U.S. Patent No. 4,999,186, to Sabatelli et al., issued March 12, 1991; U.S. Patent No. 4,937,370, to Sabatelli, issued June 26, 1990; and Segarin, et al., at Chapter VIII, pages 189 et seq., of Cosmetics Science and Technology. Preferred among the sunscreen agents are those selected from the group consisting of 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate, octyl salicylate, octocrylene, oxybenzone, 2-ethylhexyl N,N-dimethylaminobenzoate, p-aminobenzoic acid, 2-phenyl-benzimidazole-5-sulfonic acid, homomenthyl salicylate, DEA p-methoxycinnamate, 4,4'-methoxy-*t*-butyldibenzoylmethane, 4-isopropyldibenzoylmethane, 3-(4-methylbenzylidene) camphor, 3-benzylidene camphor, 4-N,N-dimethylaminobenzoic acid ester with 2,4-dihydroxybenzophenone, 4-N,N-dimethylaminobenzoic acid ester with 2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)benzophenone, 4-N,N-dimethylaminobenzoic acid ester with 4-hydroxydibenzoyl- methane, 4-N,N-dimethylaminobenzoic acid ester with 4-(2-hydroxyethoxy)dibenzoylmethane, 4-N,N-di(2-ethylhexyl)-aminobenzoic acid ester with 2,4-dihydroxybenzophenone, 4-N,N-di(2-ethylhexyl)aminobenzoic acid ester with 2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)benzophenone, 4-N,N-di(2-ethylhexyl)aminobenzoic acid ester with 4-hydroxydibenzoylmethane, 4-N,N-di(2-ethylhexyl)aminobenzoic acid ester with 4-(2-hydroxyethoxy)dibenzoylmethane, 4-N,N-(2-ethylhexyl)methylaminobenzoic acid ester with 2,4-dihydroxybenzophenone, 4-N,N-(2-ethylhexyl)methylaminobenzoic acid ester with 2-hydroxy-4-(2-hydroxyethoxy)benzophenone, 4-N,N-(2-ethylhexyl)methylaminobenzoic acid ester with 4-hydroxydibenzoylmethane, 4-N,N-(2-ethylhexyl)methylaminobenzoic acid ester with 4-(2-hydroxyethoxy)dibenzoylmethane, titanium dioxide, zinc oxide, iron oxide, and mixtures thereof.

More preferred for use in the compositions described herein are the sunscreen agents selected from the group consisting of 2-ethylhexyl N,N-dimethyl-p-aminobenzoate, 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate, octocrylene, octyl salicylate, homomenthyl salicylate, p-aminobenzoic acid, oxybenzone, 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, DEA p-methoxycinnamate, 4,4'-methoxy-*t*-butyldibenzoylmethane, 4-isopropyl dibenzoylmethane, 3-(4-methylbenzylidene) camphor, 3-benzylidene camphor, 4-N,N-(2-ethylhexyl)methylaminobenzoic acid

ester with 4-(2-hydroxyeth-oxy)dibenzoylmethane, titanium dioxide, zinc oxide, iron oxide, and mixtures thereof.

Exact amounts of sunscreens which can be employed will vary depending upon the sunscreen chosen and the desired Sun Protection Factor (SPF) to be achieved. SPF is a commonly used measure of photoprotection of a sunscreen against erythema. See Federal Register, Vol. 43, No. 166, pp. 38206-38269, August 25, 1978.

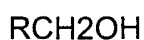
Polar Solvent

The compositions of the present invention may also comprise polar solvent. Any polar solvent suitable for use in cosmetic compositions may be used herein. However, the polar solvent must be sufficiently polar to drive the formation of vesicles in the present invention. Preferably the polar solvent used in the compositions of the present invention is water.

Preferably comprise the present compositions will comprise from 10% to 90%, more preferably from 20% to 80%, even more preferably from 30% to 60%, by weight, of polar solvent.

Thickeners

The compositions of the present invention preferably comprise thickeners. Any thickener suitable for use in cosmetic compositions can be used herein. Preferred thickeners are selected from nonionic water-soluble polymers, fatty alcohols and mixtures thereof. Suitable nonionic polymers include such water soluble polymers as cellulose ethers (e.g. hydroxybutyl methyl cellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropyl methyl cellulose, ethylhydroxy ethyl cellulose, hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose and hydroxyethylcellulose), poly(ethylene oxide), polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, hydroxypropyl guar gum, amulose, hydroxyethyl amylose, starch, and starch derivatives. Suitable fatty alcohols are higher molecular weight, nonvolatile, primary alcohols having the general formula



wherein R is a C₈₋₂₀ alkyl. They can be produced from natural fats or oils by reduction of the fatty acid COOH-grouping to the hydroxyl function. Alternatively, identical or similarly structured fatty alcohols can be produced according to conventional synthetic methods known in the art. Suitable fatty alcohols include, but are not limited to behenylalcohol, C₉-C₁₁ alcohols, C₁₂-C₁₃ alcohols, C₁₂-C₁₅ alcohols, C₁₂-C₁₆ alcohols, C₁₄-C₁₅ alcohols, caprylic alcohol, cetearyl alcohol, coconut alcohol, decyl alcohol, isocetyl alcohol, isostearyl alcohol, lauryl alcohol, oleyl alcohol, palm kernel alcohol, stearyl alcohol, cetyl alcohol, tallow alcohol, tridecyl alcohol or myristyl alcohol.

Other Optional Ingredients

The compositions of the present invention can comprise a wide range of other optional components. These additional components should be pharmaceutically acceptable. Non-limiting examples of functional classes of ingredients suitable for use in the compositions of the present invention include: abrasives, absorbents, anti-acne actives, anticaking agents, anti-dandruff agents, anti-perspirant agents, antioxidants, anti-viral actives, artificial tanning actives and accelerators, biological additives, bleach, bleach activators, brighteners, builders, buffering agents, chelating agents, chemical additives, colorants, cosmetics, cleansers, cosmetic astringents, cosmetic biocides, denaturants, deodorants, desquamation actives, depilatories, drug astringents, dyes, dye transfer agents, enzymes, external analgesics, foam generators, flavours, film formers, fragrance components, insect repellents, mildewcides, non-steroidal anti-inflammatory active, opacifying agents, oxidative dyes, oxidising agents, pest control ingredients, pH adjusters such as citric acid, pH buffers, pharmaceutical actives, plasticizers, preservatives, radical scavengers, skin, hair or nail bleaching agents, skin, hair or nail conditioners, skin, hair or nail penetration enhancers, stabilisers, surfactants, surface conditioners, reducing agents, temperature depressors, viscosity modifiers, and warmth generators such as exothermic zeolites. Also useful herein are aesthetic components such as colourings, essential oils, and skin healing agents. Other optional materials herein include pigments. Pigments suitable for use in the compositions of the present invention can be organic and/or inorganic. Also included within the term pigment are materials having a low colour or lustre such as matte finishing

agents, and also light scattering agents. Examples of suitable pigments are iron oxides, acyglutamate iron oxides, titanium dioxide, ultramarine blue, D&C dyes, carmine, and mixtures thereof.

Formulation Process

Preferably the compositions of the present invention are preferably prepared in such a way that the quaternary ammonium compound forms vesicles. It is preferred that said vesicles also comprise humectant. Preferably said vesicles also comprise emollient. Even more preferably said vesicles comprise thermosensitive skin benefit agents. In order to ensure optimal performance characteristics it is preferred that the compositions of the present invention are prepared as follows:

- (i) all or part of the quaternary ammonium agent is mixed with humectant, water soluble thermosensitive skin benefit agents, water soluble skin care actives (where included), and, preferably, polar solvent at a temperature which is higher than the melting point of the quaternary ammonium agent and below the degradation temperature of the thermosensitive skin benefit agent;
- (ii) optionally, the mixture is vigorously agitated;
- (iii) In a separate vessel the emulsion is prepared as follows;
- (iv) The oil phase containing the emollients, the relevant thickener in case the said thickener is oil soluble, oil soluble thermosensitive skin benefit agents and any remaining quaternary ammonium agent are mixed together at a temperature which is higher than the melting point of the quaternary ammonium agent and below the degradation temperature of the thermosensitive skin benefit agent. The aqueous phase is prepared separately. The water, the relevant thickener in case the said thickener is water soluble, and any remaining water soluble ingredients are heated to the same temperature as the oil phase.
- (v) the temperature of the oil and aqueous phases of the emulsion are then approximately equalised and the aqueous phase is combined with the oil phase with agitation.
- (vi) On production of the emulsion the mixture formed in step (i) is added to the aforementioned emulsion with agitation.

Method of Use

The cosmetic compositions of the present invention may be used in a conventional manner for the treatment of skin. An effective amount of the composition, typically from about 0.1 grams to about 50 grams, preferably from about 1 gram to about 20 grams, is applied to wet or dry, preferably wet, skin. Application of the composition typically includes working the composition into the skin, generally with the hands and fingers. The composition is then left on the skin or, preferably, the skin is rinsed.

The preferred method of treating the skin, therefore, comprises the steps of:

- (a) applying an effective amount of the cosmetic composition to the skin,
- (b) rinsing the skin.

A preferred aspect of the present invention involves the above method with an application of the composition on dry skin before an application on wet skin. Therefore, a preferred method comprises:

- (i) applying to dry skin an effective amount of the cosmetic composition;
- (ii) rinsing the skin under a shower;
- (iii) further application of said composition; and
- (iv) further rinsing.

Much of the damage to human skin is caused by repeated exposure to surfactant containing compositions during washing routines. It has been found that this damage can be mitigated using the present compositions. Therefore, another preferred method comprises:

- (i) washing the skin using a composition comprising surfactants;
- (ii) rinsing the skin;
- (iii) applying to the wet skin a composition according to the present invention;
- (iv) rinsing the skin.

It has also been found that the present compositions are particularly useful when incorporated as part of a regular routine. Therefore, another preferred method comprises:

- (i) applying to the skin a composition comprising:
 - (a) at least one quaternary ammonium compound;

- (b) humectant; and
- (ii) rinsing the skin;
- (iii) repeating steps (i) and (ii) within 48 hours.

The present compositions can also be useful in mitigating damage caused by exposure of the skin to ultra violet radiation, damage caused by exposure of the skin to water during swimming or similar water based exercise, damage caused by shaving or exfoliation or damage caused by exposure of the skin to water during bathing.

Examples

The following examples further illustrate the preferred embodiments within the scope of the present invention. The examples are given solely for the purposes of illustration and are not to be construed as limitations of the present invention as many variations of the invention are possible without departing from its spirit or scope. Unless otherwise indicated, all ingredients are expressed on a weight percentage of the active ingredient.

Example	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	Weight %													
Quat. Amm, Agt ⁶	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	A
Glycerine	32	32	32	32	32	32	32	-	-	-	-	-	-	A
Urea	-	-	-	-	-	-	-	22	22	22	22	22	22	A
Petrolatum	-	-	10	-	12	15	-	-	-	10	-	12	15	B
Lanolin ¹	-	-	-	7.5	5	-	15	-	-	-	10	10	-	B
Coronet Lanolin ¹	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	B
Super Sterol Esters ¹	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	B
Sefa Cottonate	21	21	12	12	-	-	-	21	21	12	12	-	-	B
Sefa Behenate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Dimethicone 10Cst	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5	0.5	B
Dimethicone	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0	B

1000Cst														
Cyclomethicone	-	2.5	2.5	2.5	-	2.5	2.5	2.5	-	-	-	2.5	2.5	B
Florasun PEG-10 ²	-	2	-	2	-	3	-	1	-	-	3	-	-	B
Methyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	A
Propyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	B
Disodium EDTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	A
Sodium Benzoate	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	B
Niacinamide	5	5	3		5	5	5	3	5			5	5	A
Panthenol	3	3	1		3	3	3	1	3			3	3	A
Tocopherol Acetate	2	2	0.5		2	2	2	0.5	2			2	2	B
Parsol 1789 ³	-	1	-	1	0.5	-	0.1	-	1	-	1	-	1	B
Parsol MCX ³	-	5	-	5	2.5	-	0.5	-	5	-	5	-	5	B
Citric acid	1	0.5	1	0.5	0.5	1	0.5	1	0.3	0.7 ⁵	1	1	1	A
Salicylic acid	-	0.5	-	0.5	0.5	-	0.5	-	0.7	-	-	-	-	A
Triethanolamine	0.1	-	-	0.1	0.1	-	-	-	0.1	-	-	0.9	0.5	C
Sodium Hydroxide	-	-	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	0.1	-	-	-	C
Polyquaternium 10	-		-	1.0		-	0.5	-	0.6	-	-	-	0.5	B
Polymer KG 30 ⁴	-	0.7	-		0.7	-		-	-	0.8	-	-	-	B
Fragrance	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	E
Cetyl Alcohol	3	-	-	-	2.6	-	-	2.2	-	2.2	-	2.5	-	C
Stearyl Alcohol	2	-	-	-	1.5	-	-	3.2	-	1.1	-	1.6	-	C
Cetearyl Alcohol	-	-	4	-	0.4	-	-	-	3.4	-	-	-	3.4	C
Behenyl Alcohol	2	-	2	-	-	-	-	0.6	-	0.7	-	-	-	C
Natrosol 330 Plus	1	-	-	-	0.4	-	-	0.7	0.6		-	0.5	0.25	C
Natrosol 250 HHR	-	-	1	-	0.3	-	-	-	-	1.2	-	-	0.3	C
Jaguar HP 105 ⁵	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	D
Jaguar C14S ⁵	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	D
Jaguar C13S ⁵	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	D

Xanthan Gum	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	D
Sodium Chloride	-	-	0.1	-	-	-	0.5	0.2	-	0.3	-	-	-	A
Lactic acid	0.5	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.0 5	-	-	A
Retinol	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1	-	B
Retinol Palmitate	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Grape Seed Oil	-	-	-	-	2.8	-	-	-	1.5	-	-	-	-	B
Triclosan	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	B
Triclocarbanilide	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	B
Dihydroxyacetone	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	A
Tocopherol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	B
Beta carotene	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	B
Vitamin D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	1.5	B
Calendula Extract	1.0	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	B
Hydrolysed Wheat Protein	-	-	-	-	-	-	2.8	-	-	-	-	-	-	A
Tetracycline HCl	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	A
Minocycline HCl	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	A
Oxytetracycline HCl	-	-	-	-	-	1	-	-	-	2	-	-	-	A
Water	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	A

Example	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
	Weight %													
Quat. Amm, Agt ⁶	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	A
Glycerine	32	32	32	32	32	32	32	-	-	-	-	-	-	A
Urea	-	-	-	-	-	-	-	22	22	22	22	22	22	A
Petrolatum	-	-	10	-	12	15	-	-	-	10	-	12	15	B
Lanolin ¹	-	-	-	7. 5	5	-	15	-	-	-	10	10	-	B
Coronet Lanolin ¹	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	B
Super Sterol	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	B

Esters ¹														
Sefa Cottonate	21	21	12	12	-	-	-	21	21	12	12	-	-	B
Sefa Behenate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Dimethicone 10Cst	-	0.5	0.5	0. 5	-	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5	0.5	B
Dimethicone 1000Cst	-	1.0	1.0	1. 0	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0	B
Cyclomethicone	-	2.5	2.5	2. 5	-	2.5	2.5	2.5	-	-	-	2.5	2.5	B
Florasun PEG-10 ₂	-	2	-	2	-	3	-	1	-	-	3	-	-	B
Methyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0. 5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	A
Propyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0. 5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	B
Disodium EDTA	0.1	0.1	0.1	0. 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	A
Sodium Benzoate	0.3	0.3	0.3	0. 3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	B
Niacinamide	5	5	3		5	5	5	3	5			5	5	A
Panthenol	3	3	1		3	3	3	1	3			3	3	A
Tocopherol Acetate	2	2	0.5		2	2	2	0.5	2			2	2	B
Parsol 1789 ³	-	1	-	1	0.5	-	0.1	-	1	-	1	-	1	B
Parsol MCX ³	-	5	-	5	2.5	-	0.5	-	5	-	5	-	5	B
Citric acid	1	0.5	1	0. 5	0.5	1	0.5	1	0.3	0.7 5	1	1	1	A
Salicylic acid	-	0.5	-	0. 5	0.5	-	0.5	-	0.7	-	-	-	-	A
Triethanolamine	0.1	-	-	0. 1	0.1	-	-	-	0.1	-	-	0.9	0.5	C
Sodium Hydroxide	-	-	0.1	0. 1	0.1	-	-	0.1	-	0.1	-	-	-	C
Polyquaternium	-		-	1.		-	0.5	-	0.6	-	-	-	0.5	B

10				0										
Polymer KG 30 ⁴	-	0.7	-		0.7	-		-	-	0.8	-	-	-	B
Fragrance	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	E
Cetyl Alcohol	3	-	-	-	2.6	-	-	2.2	-	2.2	-	2.5	-	C
Stearyl Alcohol	2	-	-	-	1.5	-	-	3.2	-	1.1	-	1.6	-	C
Cetearyl Alcohol	-	-	4	-	0.4	-	-	-	3.4	-	-	-	3.4	C
Behenyl Alcohol	2	-	2	-	-	-	-	0.6	-	0.7	-	-	-	C
Natrosol 330 Plus	1	-	-	-	0.4	-	-	0.7	0.6		-	0.5	0.2	C
Natrosol 250 HHR	-	-	1	-	0.3	-	-	-	-	1.2	-	-	0.3	C
Jaguar HP 105 ⁵	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	D
Jaguar C14S ⁵	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	D
Jaguar C13S ⁵	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	D
Xanthan Gum	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	D
Sodium Chloride	-	-	0.1	-	-	-	0.5	0.2	-	0.3	-	-	-	A
Lactic acid	0.5	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.1	-	-	A
Retinol	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	0.1	-	B
Retinol Palmitate	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Grape Seed Oil	-	-	-	-	2.8	-	-	-	1.5	-	-	-	-	B
Triclosan	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	B
Triclocarbanilide	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	B
Dihydroxyacetone	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	A
Tocopherol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	B
Beta carotene	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	B
Vitamin D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	1.5	B
Calendula Extract	1.0	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	B
Hydrolysed Wheat Protein	-	-	-	-	-	-	2.8	-	-	-	-	-	-	A
Tetracycline HCl	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	A
Minocycline HCl	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	A
Oxytetracycline	-	-	-	-	-	1	-	-	-	2	-	-	-	A

HCl														
Water	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	A

Example	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
	Weight %									
Quat. Amm, Agt ⁶	3	3	3	3	3	3	3	3	3	A
Glycerine	15	16	9	9	8	9	-	32	32	A
Propylene Glycol	-	16	-	-	-	5	12	-	-	A
Butylene Glycol	-	-	8	8	-	8	12	-	-	A
Urea	-	-	-	12	-	2	9	-	-	A
Petrolatum	-	-	10	-	12	15	-	-	4	B
Lanolin ¹	-	-	-	7.5	7.5	-	15	-	3.5	B
Coronet Lanolin ¹	-	-	-	-	-	-	-	-	7	B
Super Sterol Esters ¹	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	B
Isohexadecane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Isononyl Isononanoate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Sefa Cottonate	21	21	12	12	-	-	-	13	-	B
Sefa Behenate	-	-	-	-	-	-	-	9	-	B
Dimethicone 10Cst	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	-	B
Dimethicone 1000Cst	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-	B
Cyclomethicone	-	2.5	2.5	2.5	-	2.5	2.5	2.5	-	B
Florasun PEG-10 ²	-	2	-	2	-	3	-	1	-	B
Methyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	A
Propyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	B
Disodium EDTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	A
Sodium Benzoate	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	B
Niacinamide	3	5	5			5	5	5	3	A

Panthenol	1	3	3			3	3	3	1	A
Tocopherol Acetate	0.5	2	2			2	2	2	0.5	B
Parsol 1789 ³	-	1	-	1	0.5	-	1	-	1	B
Parsol MCX ³	-	5	-	5	2.5	-	5	-	5	B
Citric acid	1	0.5	1	0.5	0.5	1	0.5	1	0.3	A
Salicylic acid	-	0.5	-	0.5	0.5	-	0.5	-	0.7	A
Triethanolamine	0.1	-	-	0.1	0.1	-	-	-	0.1	C
Sodium Hydroxide	-	-	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	C
Polyquaternium 10	-	-	-	1.0	-	-	0.5	-	0.6	B
Polymer KG 30 ⁴	-	0.7	-	-	0.7	-	-	-	-	B
Fragrance	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	E
Cetyl Alcohol	3	-	-	-	2.6	-	-	2.2	-	C
Stearyl Alcohol	2	-	-	-	1.5	-	-	3.2	-	C
Cetearyl Alcohol	-	-	4	-	0.4	-	-	-	3.4	C
Behenyl Alcohol	2	-	2	-	-	-	-	0.6	-	C
Natrosol 330 Plus	1	-		-	0.4	-	-	0.7	0.6	C
Natrosol 250 HHR	-	-	1	-	0.3	-	-	-	-	C
Jaguar HP 105 ⁵	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	D
Jaguar C14S ⁵	-	-	-	1	-	-	-	-	-	D
Jaguar C13S ⁵	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	D
Xanthan Gum	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	D
Sodium Chloride	-	-	0.1	-	-	-	0.5	0.2	-	A
Lactic Acid	0.5	-	-	0.2	-	-	-	-	-	A
Retinol	-	-	0.1	-	-	0.05	-	-	-	B
Retinol Palmitate	0.1	-	-	0.05	-	-	-	-	-	B
Grape Seed Oil	-	-	-	-	2.8	-	-	-	1.5	B
Triclosan	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	B
Triclocarbanilide	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	B
Dihydroxyacetone	-	-	-	-	-	-	3	-	-	A
Tocopherol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Beta Carotene	-	-	-	-	-	-	-	1.25	-	B
Vitamin D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B

Calendula Extract	1.0	-	-	-	-	0.5	-	-	-	B
Hydrolysed Wheat Protein	-	-	-	-	-	-	2.8	-	-	A
Tetracycline HCl	1	-	-	-	-	-	-	-	-	A
Minocycline HCl	-	-	2	-	-	-	-	-	-	A
Oxytetracycline HCl	-	-	-	-	-	1	-	-	-	A
Water	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	A

Example	36	37	38	39	40	41	
	Weight %						
Quat. Amm, Agt ⁶	3	3	3	3	3	3	A
Glycerine	32	32	32	32	32	32	A
Propylene Glycol	-	-	-	-	-	-	A
Butylene Glycol	-	-	-	-	-	-	A
Urea	-	-	-	-	-	-	A
Petrolatum	7.5	-	12	5	-	6	B
Lanolin ¹	-	3	-	-	-	-	B
Coronet Lanolin ¹	-	6.7	-	-	6	-	B
Super Sterol Esters ₁	-	6.5	-	3	6	3	B
Isohexadecane	5	-	3	-	-	3	B
Isononyl Isononanoate	3	-	5	-	-	-	B
Sefa Cottonate	8	-	-	8	12	10	B
Sefa Behenate	-	5	-	5	-	-	B
Dimethicone 10Cst	-	-	0.5	0.5	-	-	B
Dimethicone 1000Cst	-	-	1.0	1.0	-	-	B
Cyclomethicone	-	-	2.5	2.5	-	-	B
Florasun PEG-10 ²	-	3	-	-	2.5	-	B
Methyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	A

Propyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	B
Disodium EDTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	A
Sodium Benzoate	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	B
Niacinamide	3		5	5	5	3	A
Panthenol	1		3	3	3	1	A
Tocopherol Acetate	0.5		2	2	2	0.5	B
Parsol 1789 ³	-	1	-	0.1	1	-	B
Parsol MCX ³	-	5	-	0.5	5	-	B
Citric acid	0.75	1	1	1	1	-	A
Salicylic acid	-	-	-	-	-	0.5	A
Triethanolamine	-	-	0.9	0.5	-	-	C
Sodium Hydroxide	0.1	-	-	-	-	0.6	C
Polyquaternium 10	-	-	-	0.5	1.0	-	B
Polymer KG 30 ⁴	0.8	-	-	-	-	0.8	B
Fragrance	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	E
Cetyl Alcohol	2.2	-	2.5	-	-	3.2	C
Stearyl Alcohol	1.1	-	1.6	-	-	2.6	C
Cetearyl Alcohol	-	-	-	3.4	-	-	C
Behenyl Alcohol	0.7	-	-	-	-	0.2	C
Natrosol 330 Plus		-	0.5	0.25	-	0.6	C
Natrosol 250 HHR	1.2	-	-	0.3	-	-	C
Jaguar HP 105 ⁵	-	0.8	-	-	-	-	D
Jaguar C14S ⁵	-	-	-	-	-	-	D
Jaguar C13S ⁵	-	-	-	-	0.8	-	D
Xanthan Gum	-	-	-	-	-	-	D
Sodium Chloride	0.3	-	-	-	0.2	0.1	A
Lactic Acid	0.05	-	-	-	-	-	A
Retinol	-	-	0.1	-	-	-	B
Retinol Palmitate	-	-	-	-	-	-	B
Grape Seed Oil	-	-	-	-	-	-	B
Triclosan	-	-	-	0.1	-	-	B
Triclocarbanilide	0.3	-	-	-	-	-	B
Dihydroxyacetone	-	-	-	-	-	-	A
Tocopherol	-	2.0	-	-	-	-	B

Beta Carotene	-	-	-	-	-	-	B
Vitamin D3	0.2	-	-	-	-	-	B
Calendula Extract	-	-	-	-	-	-	B
Hydrolysed Wheat Protein	-	-	-	-	1.7	-	A
Tetracycline HCl	-	-	0.5	-	-	-	A
Minocycline HCl	-	-	-	-	-	2	A
Oxytetracycline HCl	2	-	-	-	-	-	A
Water	qs	qs	qs	qs	qs	qs	A

Example	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	
	Weight %										
Quat. Amm, Agt ⁶	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	A
Glycerine	15	16	9	9	8	9	-	32	32	32	A
Propylene Glycol	-	16	-	-	-	5	12	-	-	-	A
Butylene Glycol	-	-	8	8	-	8	12	-	-	-	A
Urea	-	-	-	12	-	2	9	-	-	-	A
Petrolatum	-	-	10	-	12	15	-	-	4	7.5	B
Lanolin ¹	-	-	-	7.5	7.5	-	15	-	3.5	-	B
Coronet Lanolin ¹	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	B
Super Sterol Esters ¹	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	-	B
Isohexadecane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	B
Isononyl Isononanoate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	B
Sefa Cottonate	21	21	12	12	-	-	-	13	-	8	B
Sefa Behenate	-	-	-	-	-	-	-	9	-	-	B
Dimethicone 10Cst	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	-	-	B
Dimethicone 1000Cst	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-	-	B
Cyclomethicone	-	2.5	2.5	2.5	-	2.5	2.5	2.5	-	-	B
Florasun PEG-10	-	2	-	2	-	3	-	1	-	-	B

2											
Methyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	A
Propyl Paraben	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	B
Disodium EDTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	A
Sodium Benzoate	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	B
Niacinamide	3	5	5			5	5	5	3	3	A
Panthenol	1	3	3			3	3	3	1	1	A
Tocopherol Acetate	0.5	2	2			2	2	2	0.5	0.5	B
Parsol 1789 ³	-	1	-	1	0.5	-	1	-	1	-	B
Parsol MCX ³	-	5	-	5	2.5	-	5	-	5	-	B
Citric acid	1	0.5	1	0.5	0.5	1	0.5	1	0.3	0.75	A
Salicylic acid	-	0.5	-	0.5	0.5	-	0.5	-	0.7	-	A
Triethanolamine	0.1	-	-	0.1	0.1	-	-	-	0.1	-	C
Sodium Hydroxide	-	-	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	0.1	C
Polyquaternium 10	-	-	-	1.0	-	-	0.5	-	0.6	-	B
Polymer KG 30 ⁴	-	0.7	-	-	0.7	-	-	-	-	0.8	B
Fragrance	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	E
Cetyl Alcohol	3	-	-	-	2.6	-	-	2.2	-	2.2	C
Stearyl Alcohol	2	-	-	-	1.5	-	-	3.2	-	1.1	C
Cetearyl Alcohol	-	-	4	-	0.4	-	-	-	3.4	-	C
Behenyl Alcohol	2	-	2	-	-	-	-	0.6	-	0.7	C
Natrosol 330 Plus	1	-		-	0.4	-	-	0.7	0.6		C
Natrosol 250 HHR	-	-	1	-	0.3	-	-	-	-	1.2	C
Jaguar HP 105 ⁵	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	D
Jaguar C14S ⁵	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	D
Jaguar C13S ⁵	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	D
Xanthan Gum	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	D
Sodium Chloride	-	-	0.1	-	-	-	0.5	0.2	-	0.3	A
Lactic Acid	0.5	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.05	A
Retinol	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	B
Retinol Palmitate	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	B
Grape Seed Oil	-	-	-	-	2.8	-	-	-	1.5	-	B

Triclosan	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Triclocarbanilide	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.3	B
Dihydroxyacetone	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	A
Tocopherol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Beta Carotene	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	B
Vitamin D3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	B
Calendula Extract	1.0	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	B
Hydrolysed Wheat Protein	-	-	-	-	-	-	2.8	-	-	-	A
Tetracycline HCl	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A
Minocycline HCl	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	A
Oxytetracycline HCl	-	-	-	-	-	1	-	-	-	2	A
Water	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs	A

1; Available from Croda

2; Available from Floratech, AZ, USA

3: Available from Hoffman La Roche, NJ, USA

4; Available from Amerchol, NJ, USA

5; Available from Rhodia, NJ, USA

6; The quaternary ammonium compound used is N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N methyl,N-(2-hydroxyethyl)Ammonium Methyl Sulfate supplied by Goldschmidt, trade name Rewoquat V3620.

Process

For those examples including component C:

- Premix 1:** Combine components of group A together at a temperature greater than the transition temperature of the chosen quaternary ammonium compound, keeping back a predetermined part of the quaternary ammonium compound and water. Vigorously agitate this premix.
- Premix 2:** Combine components of groups B and C with the remaining parts of the quaternary ammonium compounds and water not previously used in premix 1. Heat above the melting point of the quat and the oils.
- Combine Premix 1 & 2 and allow to cool until 40°C, stir in the perfume.

For those examples including component D:

1. **Premix 1:** Combine components of group A together at a temperature greater than the transition temperature of the chosen quaternary ammonium compound, keeping back a predetermined part of the water. Vigorously agitate this premix.
2. **Premix 2:** Combine with agitation the components of group D with the water not previously used in premix 1.
3. Combine Premix 1 & 2 and components of groups B & E. Vigorously agitate.

The compositions of the above examples provide good skin care benefits, such as good moisturisation, good hydration, good skin feel, good skin softness and/or good skin smoothness, with low levels of negatives such as greasiness, stickiness or tack.

Claims

1. A cosmetic composition comprising:
 - (a) at least one quaternary ammonium agent having a transition temperature of less than 50°C
 - (b) at least one thermosensitive skin benefit agent.
2. A composition according to Claim 1 wherein the composition comprises 0.01%, more preferably at least 1%, by weight, of quaternary ammonium agent.
3. A composition according to Claim 1 or 2 wherein the composition comprises at least 0.01%, preferably at least 0.5%, by weight of thermosensitive skin benefit agent.
4. A composition according to any of the preceding claims wherein the thermosensitive skin benefit agent is selected from compounds that begin to decompose upon heating to above 50°C.
5. A composition according to any of the preceding claims wherein the thermosensitive skin benefit agent is selected from vitamin A and derivatives; salicylic acid; tocopherol, β -carotene, vitamin D₃; urea and mixtures thereof.
6. A composition according to any of the preceding claims wherein the compositions comprise vesicles, said vesicles comprising quaternary ammonium agent and thermosensitive skin benefit agent.
7. A composition according to any of the preceding claims wherein the quaternary ammonium agent is selected from N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N,N-dimethyl ammonium chloride, N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N-methyl,N-(2-hydroxyethyl) ammonium methyl sulfate, N,N-di(canolyl-oxy-ethyl)-N-methyl, N-(2-hydroxyethyl) ammonium chloride and mixtures thereof.
8. A composition according to any of the preceding claims wherein composition additionally comprises a humectant.

9. A composition according to any of the preceding claims wherein composition additionally comprises an emollient.
10. Use of a composition according to any of the preceding claims for the treatment of skin.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X		1-6,8-10
Y		7
Y		7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y		7
X		1-6, 8-10
X		1-5, 9, 10
A		1, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date

Eléments de Réponse

1. Quelle est votre analyse de la situation ?

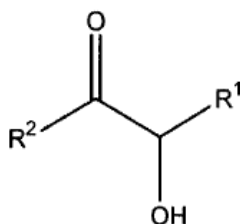
Analyse de la validité de EP

On attend du candidat qu'il décompose sa réponse sur la base (i) de WO et (ii) de l'usage antérieur et formule une analyse détaillée.

(i) WO est un document Art. 54(2) CBE indépendamment du fait que la demande WO soit entré en phase EP ou non.

La revendication 1 est écrite sous forme de revendication d'utilisation et contient une caractéristique fonctionnelle:

1. Utilisation d'une composition cosmétique ayant un pH allant de 3,0 à 5,5 comprenant un composé de vitamine B₃ hydrosoluble et un agent autobronzant de type α -hydroxyaldéhyde répondant à la formule ;



dans laquelle R¹ est H, CH₂OH, CHOHCH₂OH, CH(OH)CH(=O), CH(OCH₃)CH(=O), CH(NH₂)CH(=O) ou CH(NH-phényl)CH(=O) ; et R² est H ou CH₂OH en tant que composition autobronzante, dans laquelle ledit composé de vitamine B₃ hydrosoluble est le niacinamide ou le N-oxyde de niacinamide.

WO décrit dans les exemples 7, 20, 33 et 48 une composition cosmétique comprenant niacinamide et dihydroxyacétone. Le caractère hydrosoluble de la niacinamide ne fait pas de doute ainsi qu'est formulée la revendication 1 du brevet EP elle-même.

Le pH de ces compositions n'est pas précisé. Cependant, cette caractéristique technique pourrait être considérée comme inhérente s'il était prouvé que la reproduction des compositions de ces exemples conduisait à un pH tel que revendiqué. La revendication 1 serait ainsi dépourvue de nouveauté.

Si la nouveauté de la revendication 1 était reconnue du fait de la présence de la caractéristique technique "pH entre 3,0 et 5,5", il n'est pas du tout certain que l'activité inventive serait reconnue. Certes, en suivant une approche problème-solution telle que strictement suivie par l'OEB, WO ne serait pas le document de l'état de la technique le plus proche car les compositions qui y sont décrites ne résolvent pas le même problème technique car elles servent à humidifier la peau (page 1 - §1 ; page 2 - §3) ou à protéger la peau notamment contre les UV (page 27 :

The present compositions can also be useful in mitigating damage caused by exposure of the skin to ultra violet radiation, damage caused by exposure of the skin to water during swimming or similar water based exercise, damage caused by shaving or exfoliation or damage caused by exposure of the skin to water during bathing.

).

Cependant, cette approche stricte de l'activité inventive, pourrait ne pas être suivie par un juge français.

Quoi qu'il en soit, WO ne décrit ni ne suggère l'application auto-bronzante : de ce fait, la revendication 1 est nouvelle et inventive par rapport à WO. A citer G 2/88.

Même si la composition cosmétique des exemples 7, 20, 33 et 48, une fois appliquée sur la peau permettait d'obtenir un effet autobronzant, cette inhérence du résultat ne saurait être un obstacle car la revendication 1 est une revendication de type "utilisation" laquelle comprend comme caractéristique technique la caractéristique fonctionnelle.

Voir T 892/07 à propos de ce brevet même :

4.2.3 A claim to the use of a known product for a particular purpose, which is based on a technical effect which is described in the application, should be interpreted as including that technical effect as a functional technical feature, and is accordingly not open to objection under Article 54(1) EPC provided that such technical feature has not previously been made available to the public even though such technical effect may have inherently taken place in the course of carrying out what has previously been made available to the public (see decision G 2/88, OJ EPO 1990, 93, point 10.3 of the reasons and G 6/88, OJ EPO, 1990, 114, point 9 of the reasons).

As regards novelty, the question to be decided is thus what has been made available to the public, and not what may have been "inherent" in what was made available to the public. A line must thus be drawn between what is in fact made available, and what remains hidden or otherwise has not been made available. Emphasis should thus be put on the distinction between information equivalent to a claimed invention which may be made available (lack of novelty), or may not have been made available but obvious (novel, but lack of inventive step) (see G 2/88, *loc. cit.*, point 10, last paragraph and point 10.3 of the reasons).

(ii) Pendant la période entre le dépôt de la demande de priorité et le dépôt de la demande EP, s'est tenu un salon international au cours duquel la composition auto-bronzante dont la formulation correspond à celle de l'exemple 7 a été testée. L'analyse des exemples qui a été faite au point (i) s'applique identiquement.

De plus, point important, la question de la validité de la priorité serait de toute façon critique pour l'analyse de la situation. La demande EP a en effet été déposée sur la base d'une demande US 30/720,940. Il conviendra de vérifier que les inventeurs ont bien transféré le droit de priorité à leur employeur (CLARIS) avant le dépôt de la demande EP.

Cession du droit de priorité PIBD 899, page 1162

Le titulaire de la demande EP doit apporter la preuve de la cession à son profit du droit de priorité.

La preuve de la cession de priorité n'est pas soumise à l'exigence d'un écrit signé par les parties au contrat de cession mais doit être rapportée par tout moyen suffisant à en établir l'existence de manière claire et certaine.

Il conviendra aussi de vérifier que la revendication 1 découle directement et sans ambiguïté du contenu de la demande provisoire (G 2/98 ; art. 8 PCT ; art. 87(1) CBE).

(iii) licence exclusive consentie par M. REVLIN

PIBD 906, page 1459

L. 613-29 d) : licence exclusive accordée qu'avec l'accord de tous les copropriétaires. Donc licence accordée en violation des droits de ESTELODA = la concession de licence est inopposable ESTELODA.

L. 613-29 c) : concession de licence exclusive. Ces formalités ne sont pas remplies également donc la licence litigieuse dans son ensemble est inopposable ESTELODA, pas que la clause d'exclusivité.

La société Alpha en exploitant le brevet EP commet des actes de contrefaçon selon L. 615-1.

M. X ne peut obtenir la résiliation du contrat de licence car il n'est pas partie à ce contrat.

M. X peut obtenir réparation du préjudice causé par la contrefaçon ainsi que la cessation des actes de contrefaçon.

La violation des droits patrimoniaux est réparée par l'indemnité allouée au titre de la CF.

Atteinte à l'image et à la réputation de ESTELODA : ESTELODA doit apporter au tribunal la consistance réelle du dommage subi, la gravité de la faute commise par M. REVLIN en soit ne suffit pas.

Cession irrégulière : M. REVLIN a l'obligation de garantir à la société LOREGALE des conséquences résultant pour elle de l'impossibilité où elle se trouve d'exploiter la licence exclusive qu'elle lui a concédée.

Analyse de la contrefaçon

LOREGALE peut librement fabriquer et commercialiser la composition car EP ne couvre pas la composition en tant que telle mais son utilisation. En revanche, toute promotion commerciale de BRONZEA comme composition auto-bronzante serait considérée comme une offre en vente (L613-3 a) CPI) après mise en connaissance de cause de LOREGALE (L615-1 CPI).

La responsabilité d'OLIVE pourrait aussi être engagée car elle fournit la dihydroxyacétone à LOREGALE (fourniture de moyens de la France vers la France) mais cela ne serait rendu possible qu'après mise en connaissance de cause d'OLIVE (L615-1 CPI).

2. Quels conseils donnez-vous à votre cliente ?

- attendre la fin du délai d'opposition pour agir,
- valider le brevet EP en France et en Italie (Serbie exclue car pas Etat Membre à la CBE en avril 2010) et payer les taxes annuelles,
- réunir des preuves solides pour démontrer que BRONZEA correspond à une composition répondant à la revendication 1 (saisie-contrefaçon),
- vérifier que les droits de priorité ont été valablement transférés avant le dépôt de la demande EP et vérifier que la revendication 1 découle bien directement et sans ambiguïté du contenu de la demande provisoire,
- après le délai d'opposition, mettre LOREGALE et OLIVE en connaissance de cause,
- lettre de mise en demeure adressée à LOREGALE pour qu'elle cesse à l'avenir toute promotion de BRONZEA.