

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : 3 131 842

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 22 00464

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/37 (2022.01), A 61 K 8/73, 8/88, 8/55, 8/81, 8/44, 8/34, 8/49, 8/64, A 61 Q 17/00, 19/00

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫2 Date de dépôt : 20.01.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.07.23 Bulletin 23/29.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : SHIMATANI Mitsuru, OGATA Hiroyuki, IKEDA Yuichi, FUKAHORI - MIZUNO Tomoko, ISO-JIMA Tatsushi et OHSHIMA - YAMAMOTO Mariko.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : Lavoix.

⑤4 Composition comprenant des particules complexes polyioniques à base d'acide hyaluronique et un tensioactif.

⑤7 Composition comprenant des particules complexes polyioniques à base d'acide hyaluronique et un tensioactif

La présente invention concerne une composition comprenant : (a) au moins une particule comprenant au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique, au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère, au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère, ou au moins un polymère amphotère et au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci ou au moins une base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de celui-ci ; (b) au moins un tensioactif et (c) de l'eau, dans laquelle le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés, et le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels. La composition selon la présente invention peut procurer des effets cosmétiques durables et/ou une texture hydratante améliorée à base d'acide hyaluronique ou d'acide hyaluronique cationisé.

Figure pour l'abrégié : néant

FR 3 131 842 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Composition comprenant des particules complexes polyioniques à base d'acide hyaluronique et un tensioactif**

[0001] CONTEXTE

#### **Domaine technique**

[0002] La présente invention concerne une composition comprenant des particules complexes polyioniques et un film de particules complexes polyioniques, ainsi qu'un procédé de préparation d'un film utilisant des particules complexes polyioniques et un procédé cosmétique utilisant des particules complexes polyioniques.

#### **Art antérieur**

[0003] L'acide hyaluronique est un glucosaminoglycane prédominant présent dans la peau. Ainsi, les fibroblastes synthétisent majoritairement des collagènes, des glycoprotéines matricielles autres que les collagènes (fibronectine, laminine), des protéoglycanes et de l'élastine. Les kératinocytes, quant à eux, synthétisent majoritairement des glycosaminoglycanes sulfatés et de l'acide hyaluronique. L'acide hyaluronique est également appelé hyaluronane (HA).

[0004] L'acide hyaluronique est présent à l'état libre dans l'épiderme et dans le derme et est responsable de la turgescence de la peau. Ce polysaccharide peut en effet retenir un volume d'eau important, correspondant à jusqu'à 1 000 fois son poids. En ce sens, l'acide hyaluronique joue un rôle important dans l'augmentation des quantités d'eau liées aux tissus, ainsi que dans les propriétés mécaniques de la peau et dans la formation des rides.

[0005] L'acide hyaluronique a été largement utilisé comme ingrédient cosmétique en raison de ses effets hydratants élevés.

[0006] Cependant, une solution aqueuse d'acide hyaluronique est collante, ce qui peut entraîner une texture inconfortable. De plus, un film d'acide hyaluronique, qui se forme lorsqu'une solution aqueuse d'acide hyaluronique sèche sur la peau, est collante, et un tel film peut également entraîner une texture inconfortable.

[0007] Le document WO 2021/125069 décrit la réduction du caractère collant dû à l'acide hyaluronique en formant une particule complexe polyionique avec un polymère cationique et de l'acide hyaluronique en tant que polymère anionique.

#### **Divulgation de l'invention**

[0008] Il y a ensuite eu un besoin pour une composition qui comprend une particule de complexe polyionique à base d'acide hyaluronique mais qui peut fournir des effets cosmétiques durables et/ou une texture hydratante améliorée.

[0009] Ainsi, un premier objectif de la présente invention est de fournir une composition

capable d'apporter des effets cosmétiques à base d'acide hyaluronique, tout en procurant des effets cosmétiques durables et/ou une texture hydratante améliorée.

- [0010] L'objectif ci-dessus de la présente invention peut être atteint par une composition, comprenant :
- [0011] (a) au moins une particule, comprenant
- [0012] au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,
- [0013] au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,
- [0014] au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou
- [0015] au moins un polymère amphotère,
- [0016] et
- au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci ou
- [0017] au moins une base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de celle-ci ;
- [0018] (b) au moins un tensioactif et
- [0019] (c) de l'eau ;
- [0020] où
- [0021] le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés et
- [0022] le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.
- [0023] L'acide hyaluronique cationisé peut avoir au moins un groupe contenant un groupe ammonium quaternaire et a un degré de cationisation de 0,05 à 0,6, de préférence de 0,1 à 0,5, et mieux encore de 0,15 à 0,4.
- [0024] Le polymère cationique peut avoir au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement choisie dans le groupe constitué d'un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un imino groupe et un groupe pyridyle.
- [0025] Le polymère cationique peut être choisi dans le groupe constitué par les cyclo-polymères d'alkyldiallylamine et les cyclopolymères de dialkyldiallylammonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkylammonium, les (co)polyamines telles que les (co)polylysines, les (co)polyaminoacides cationiques tels que le collagène, les polymères cellulosiques cationiques et leurs sels.
- [0026] La quantité totale du ou des polymères cationiques et/ou anioniques et/ou amphotères formant la particule (a) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,03 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,05 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0027] L'acide non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci peut être un acide organique ou des sel(s) de celui-ci, et de préférence un acide organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou des sel(s) de celui-ci, et mieux encore un

acide phytique ou des sels de ces derniers.

[0028] La quantité d'acide non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKa ou de sel(s) de celui-ci ou de base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001% à 15 % en poids, de préférence de 0,005 à 10 % en poids, et mieux encore de 0,01 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0029] Le tensioactif (b) peut être choisi parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence les esters d'acide gras polyglycérique.

[0030] La quantité du/des (b) tensioactif(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et mieux encore de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0031] La quantité de (c) eau dans la composition selon la présente invention peut être de 10 à 99 % en poids, de préférence de 30 à 97 % en poids, et mieux encore de 50 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0032] Le pH de la composition selon la présente invention peut être de 2,0 à 9,0, de préférence de 2,5 à 8,5, et mieux encore de 3,0 à 8,0.

[0033] La composition selon la présente invention peut comprendre en outre (c) au moins une huile.

[0034] Un deuxième objectif de la présente invention est de fournir un procédé permettant de préparer un film à base d'acide hyaluronique aux effets cosmétiques durables et/ou à la texture hydratante améliorée.

[0035] L'objectif ci-dessus de la présente invention peut être atteint par un procédé de préparation d'un film, de préférence un film cosmétique, comprenant :

[0036] l'application sur un substrat, de préférence une matière kératinique, de la composition selon la présente invention et

[0037] le séchage de la composition.

[0038] Un troisième objectif de la présente invention est de fournir un film à base d'acide hyaluronique aux effets cosmétiques longue durée et/ou à la texture hydratante améliorée.

[0039] L'objectif ci-dessus de la présente invention peut être atteint avec :

[0040] (1) Un film, de préférence un film cosmétique, préparé par un procédé comprenant :

[0041] l'application sur un substrat, de préférence une matière kératinique, de la composition selon la présente invention et

[0042] le séchage de la composition,

[0043] ou

[0044] (2) Un film, de préférence un film cosmétique, comprenant :

[0045] au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,

[0046] au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,

- [0047] au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou
- [0048] au moins un polymère amphotère ;
- [0049] au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs pKa ou plus ou des sel(s) de celui-ci ou
- [0050] au moins une base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de celle-ci ;
- [0051] au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif non ionique, et mieux encore un ester d'acide gras polyglycérique ;
- [0052] et
- [0053] éventuellement au moins une huile,
- [0054] où
- [0055] le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés et
- [0056] le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.
- [0057] La présente invention concerne également un procédé cosmétique pour une matière kératinique telle que la peau, comprenant
- [0058] l'application sur la matière kératinique de la composition selon la présente invention et
- [0059] le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la matière kératinique.

### **Meilleur mode de mise en œuvre de l'invention**

- [0060] Après des recherches assidues, les inventeurs ont découvert qu'il était possible de proposer une composition capable d'apporter des effets cosmétiques à base d'acide hyaluronique, tout en procurant des effets cosmétiques durables et/ou une texture hydratante améliorée. Ainsi, la composition selon la présente invention comprend :
- [0061] (a) au moins une particule, comprenant
- [0062] au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,
- [0063] au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,
- [0064] au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou
- [0065] au moins un polymère amphotère,
- [0066] et
- au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci ou
- [0067] au moins une base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de celle-ci ;
- [0068] (b) au moins un tensioactif et
- [0069] (c) de l'eau ;
- [0070] où
- [0071] le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés et

- [0072] le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.
- [0073] De plus, les inventeurs ont découvert qu'il est possible de proposer un procédé de préparation d'un film à base d'acide hyaluronique avec des effets cosmétiques durables et/ou une texture hydratante améliorée. Ainsi, le procédé selon la présente invention est un procédé de préparation d'un film, de préférence un film cosmétique, le procédé comprenant
- [0074] l'application sur un substrat, de préférence une matière kératinique, de la composition selon la présente invention et
- [0075] le séchage de la composition.
- [0076] Par ailleurs, les inventeurs ont découvert qu'il était possible de proposer un film à base d'acide hyaluronique avec des effets cosmétiques longue durée et/ou une texture hydratante améliorée. Ainsi, le film selon la présente invention est
- [0077] (1) Un film, de préférence un film cosmétique, préparé par un procédé comprenant :
- [0078] l'application sur un substrat, de préférence une matière kératinique, de la composition selon la présente invention et
- [0079] le séchage de la composition,
- [0080] ou
- [0081] (2) Un film, de préférence un film cosmétique, comprenant :
- [0082] au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,
- [0083] au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,
- [0084] au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou
- [0085] au moins un polymère amphotère ;
- [0086] au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs pKa ou plus ou des sel(s) de celui-ci ou
- [0087] au moins une base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de celle-ci ;
- [0088] au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif non ionique, et mieux encore un ester d'acide gras polyglycérique ;
- [0089] et
- [0090] éventuellement au moins une huile,
- [0091] où
- [0092] le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés et
- [0093] le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.
- [0094] La composition selon la présente invention peut procurer des effets cosmétiques durables et/ou une texture hydratante améliorée à base d'acide hyaluronique ou d'acide hyaluronique cationisé.
- [0095] Le caractère collant de la composition selon la présente invention peut être réduit par rapport à une composition comprenant de l'acide hyaluronique qui ne forme pas de

particule complexe polyionique.

- [0096] Il est possible de préparer facilement un film d'un complexe polyionique dans lequel le film peut comprendre au moins une huile en appliquant la composition sur un substrat, de préférence une substance kératinique telle que la peau et les cheveux, et mieux encore la peau, et en séchant la composition.
- [0097] Le caractère collant du film selon la présente invention peut être réduit par rapport à un film d'acide hyaluronique qui ne forme pas de complexe polyionique.
- [0098] Le film selon la présente invention peut être poreux. La surface du film selon la présente invention peut ne pas être plane mais peut être rugueuse.
- [0099] Le film de complexe polyionique selon la présente invention peut avoir diverses fonctions cosmétiques. Par exemple, le film de complexe polyionique peut fournir des effets hydratants à base d'acide hyaluronique ou d'acide hyaluronique cationisé dans le complexe polyionique.
- [0100] Le film selon la présente invention est capable de capturer le sébum, de matifier l'aspect d'une matière kératinique telle que la peau, d'absorber ou d'adsorber les mauvaises odeurs et/ou de protéger la matière kératinique des salissures ou polluants par exemple.
- [0101] Si le complexe polyionique comprend au moins une huile, le film selon la présente invention peut également avoir des effets cosmétiques dus à la ou aux huiles. Il est également possible de réaliser une libération prolongée de la ou des huiles du film.
- [0102] Si le film de complexe polyionique comprend au moins un principe actif cosmétique autre que la ou les huiles, le film peut également avoir des effets cosmétiques apportés par le ou les principes actifs cosmétiques. Par exemple, si le film de complexe polyionique comprend au moins un actif cosmétique choisi parmi les filtres UV, les agents anti-vieillessement, les agents anti-sébum, les agents déodorants, les agents anti-transpirants, les agents blanchissants et un mélange de ces derniers, le film peut filtrer les rayons UV, traiter le vieillissement de la peau, absorber le sébum sur la peau, contrôler les odeurs sur la peau, contrôler la transpiration sur la peau, et/ou blanchir la peau.
- [0103] Le film selon la présente invention peut être transparent et, par conséquent, peut ne pas être facile à percevoir, même lorsque le film est relativement épais.
- [0104] De plus, le film selon la présente invention est résistant à l'eau et, par conséquent, il peut rester sur une substance kératinique telle que la peau même si la surface de la substance kératinique est humide en raison, par exemple, de la sueur et de la pluie.
- [0105] De plus, le film selon la présente invention peut être facilement retiré d'une matière kératinique telle que la peau dans des conditions alcalines. Par conséquent, le film selon la présente invention est difficile à enlever avec de l'eau, alors qu'il peut être facilement enlevé avec un savon qui peut fournir des conditions alcalines.

- [0106] Ainsi, si le film selon la présente invention comprend un filtre UV hydrophile ou hydrosoluble, le film selon la présente invention peut présenter des effets de protection contre les UV qui résistent à l'eau (waterproof) et peuvent être durables, mais peut être facilement enlevé avec un savon qui peut fournir des conditions alcalines.
- [0107] Ci-après, la composition, le procédé, le film et similaire selon la présente invention seront expliqués de manière plus détaillée.
- [0108] [Particule complexe polyionique]
- [0109] La composition selon la présente invention comprend (a) au moins une particule qui est une particule complexe polyionique. Deux types différents ou plus de particules (a) peuvent être utilisés en combinaison. Par conséquent, un seul type de particule (a) ou une combinaison de différents types de particules (a) peut être utilisé(e).
- [0110] La taille de la particule complexe polyionique peut être de 5 nm à 100 µm, de préférence de 100 nm à 50 µm, mieux encore de 200 nm à 40 µm, et encore mieux encore de 500 nm à 30 µm. Une taille de particule inférieure à 1 µm peut être mesurée par une méthode de diffusion dynamique de la lumière, et une taille de particule supérieure à 1 µm peut être mesurée par un microscope optique. Cette taille de particule peut être basée sur le diamètre moyen en nombre.
- [0111] La quantité de (a) la/des particule(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au total poids de la composition.
- [0112] La quantité (a) de la/des particule(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et mieux encore de 5 % en poids ou moins, par rapport au total poids de la composition.
- [0113] La quantité (a) de la/des particule(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0114] Si la composition selon la présente invention comprend (d) au moins une huile expliquée ci-dessous, plusieurs des (a) particules peuvent être présentes à l'interface entre l'eau (c) et l'huile (d). Ainsi, les particules (a) peuvent stabiliser une émulsion. Par exemple, si l'eau (c) constitue une phase continue et l'huile (d) constitue des phases dispersées, les particules (a) peuvent former une émulsion H/E qui peut s'apparenter à une émulsion dite de Pickering.
- [0115] Alternativement, une pluralité de particules (a) peuvent former une capsule ayant un creux. L'huile (d) peut être présente dans le creux. En d'autres termes, l'huile (d) peut être incorporée dans la capsule. La paroi de la capsule peut être composée d'une couche continue ou d'un film formé à partir des particules (a). Sans vouloir être lié par la théorie, on pense que les particules (a) peuvent se réorganiser à l'interface de l'eau (c) et de l'huile (d) pour former spontanément une capsule ayant un creux pour inclure

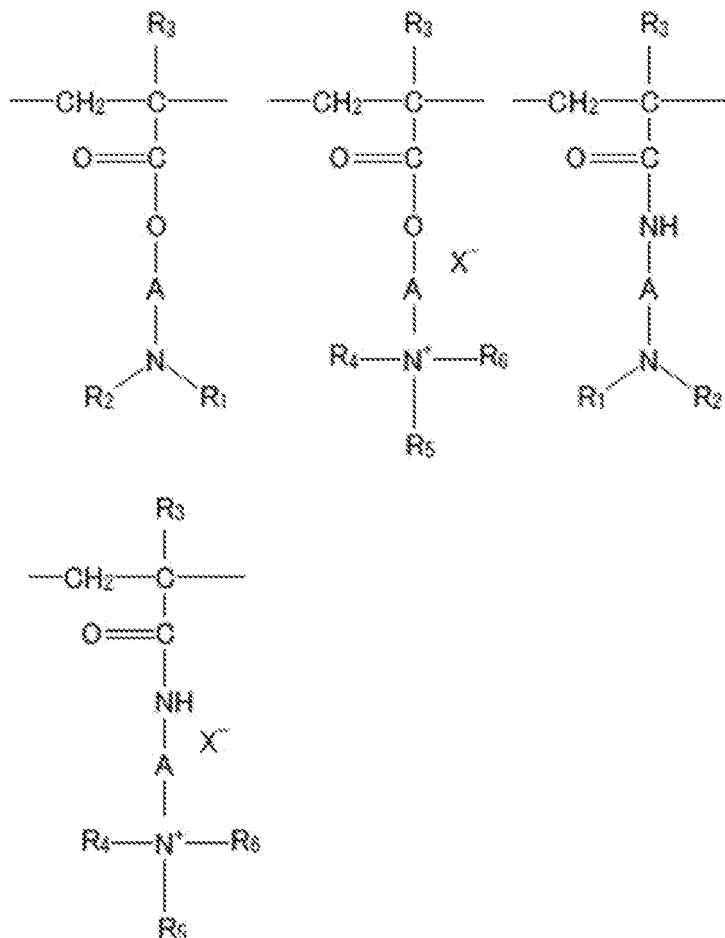
(d) l'huile. Par exemple, une phase continue constituée de l'eau (c) et des phases dispersées constituées de l'huile (d) dans la capsule peuvent former une émulsion H/E qui peut également s'apparenter à une émulsion dite de Pickering.

- [0116] Ce qui précède signifierait que la particule (a) elle-même est amphiphile et insoluble dans l'huile ou l'eau.
- [0117] La particule (a) comprend au moins un polymère ou une combinaison de polymères. Plus précisément, la particule (a) comprend :
- [0118] (1) au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,
- [0119] (2) au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,
- [0120] (3) au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou
- [0121] (4) au moins un polymère amphotère.
- [0122] Il n'y a pas de limite au type de polymères cationiques. Deux ou plusieurs types différents de polymères cationiques peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère cationique ou une combinaison de différents types de polymères cationiques peut être utilisé(e).
- [0123] Dans (1) ci-dessus, le rapport de la quantité, par exemple, l'équivalent chimique, du ou des polymères cationiques/du ou des polymères anioniques peut être de 0,05 à 18, de préférence de 0,1 à 10, et mieux encore de 0,5 à 5,0. En particulier, il peut être préférable que le nombre de groupes cationiques du ou des polymères cationiques/le nombre de groupes anioniques du ou des polymères anioniques soit de 0,05 à 18, mieux encore de 0,1 à 10, et encore mieux encore de 0,5 -5,0.
- [0124] Dans (2) ci-dessus, le rapport de la quantité, par exemple, l'équivalent chimique, du ou des polymères cationiques/du ou des polymères amphotères peut être de 0,05 à 18, de préférence de 0,1 à 10, et mieux encore de 0,5 à 5,0. En particulier, il peut être préférable que le nombre de groupes cationiques du ou des polymères cationiques/le nombre de groupes cationiques et anioniques du ou des polymères amphotères soit de 0,05 à 18, mieux encore de 0,1 à 10, et encore mieux encore 0,5-5,0.
- [0125] Dans (3) ci-dessus, le rapport de la quantité, par exemple, l'équivalent chimique, du ou des polymères anioniques/du ou des polymères amphotères peut être de 0,05 à 18, de préférence de 0,1 à 10, et mieux encore de 0,5 à 5,0. En particulier, il peut être préférable que le nombre de groupes anioniques du ou des polymères anioniques/le nombre de groupes cationiques et anioniques du ou des polymères amphotères soit de 0,05 à 18, mieux encore de 0,1 à 10, et encore mieux encore de 0,5-5,0.
- [0126] La quantité totale du ou des polymères selon l'un quelconque des (1) à (4) ci-dessus dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,03 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,05 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0127] La quantité totale du ou des polymères selon l'un quelconque des (1) à (4) ci-dessus

dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et mieux encore de 5% en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

- [0128] La quantité totale du ou des polymères selon l'un quelconque des (1) à (4) ci-dessus dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,03 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,05 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0129] (Polymère cationique)
- [0130] Un polymère cationique a une densité de charge positive. La densité de charge du polymère cationique peut être de 0,01 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 0,05 à 15 meq/g, et mieux encore de 0,1 à 10 meq/g.
- [0131] Il peut être préférable que le poids moléculaire du polymère cationique soit de 500 ou plus, de préférence de 1000 ou plus, mieux encore de 2000 ou plus, et encore mieux encore de 3000 ou plus.
- [0132] Sauf définition contraire dans les descriptions, le « poids moléculaire » signifie un poids moléculaire moyen en nombre.
- [0133] Le polymère cationique peut avoir au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement choisie dans le groupe constitué d'un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un imino groupe et un groupe pyridyle. Le terme « groupe amino » (primaire) désigne ici un groupe de  $-NH_2$ .
- [0134] Le polymère cationique peut être un homopolymère ou un copolymère. Par « copolymère », on entend aussi bien les copolymères obtenus à partir de deux sortes de monomères que ceux obtenus à partir de plus de deux sortes de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois sortes de monomères.
- [0135] Le polymère cationique peut être choisi parmi les polymères cationiques naturels et synthétiques. Des exemples non limitatifs des polymères cationiques sont les suivants.
- [0136] (1) Homopolymères et copolymères dérivés d'esters et d'amides acryliques ou méthacryliques et comprenant au moins un motif choisi parmi les motifs de formules suivantes :

[0137]



[0138] où:

[0139]  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone tels que les groupes méthyle et éthyle ;[0140]  $R_3$ , qui peut être identique ou différent, est choisi parmi l'hydrogène et  $\text{CH}_3$  ;

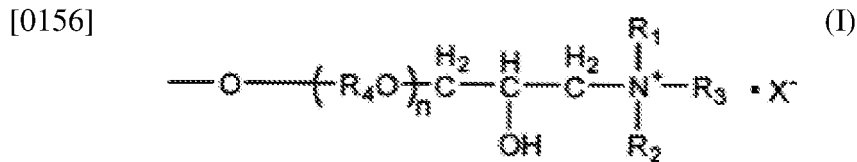
[0141] les symboles A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple, de 2 à 3 atomes de carbone et les groupes hydroxyalkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

[0142]  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et les groupes benzyle, et dans au moins un mode de réalisation, les groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et

[0143] X est un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique, tel que les anions méthosulfate et les halogénures, par exemple, le chlorure et le bromure.

[0144] Les copolymères de la famille (1) peuvent également comprendre au moins un motif dérivé de comonomères qui peuvent être choisis parmi les acrylamides, les méthacrylamides, les acrylamides de diacétone, les acrylamides et les méthacrylamides

- substitués sur l'atome d'azote par des groupements alkyle inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des groupements dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et de leurs esters, des vinyl-lactames tels que la vinylpyrrolidone et le vinylcaprolactame, et les esters vinyliques.
- [0145] Des exemples de copolymères de la famille (1) comprennent, notamment :
- [0146] les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle,
- [0147] les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet européen N° 0 080 976,
- [0148] les copolymères d'acrylamide et de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium méthosulfate,
- [0149] les copolymères de méthacrylate ou d'acrylate vinylpyrrolidone/dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non, décrits, par exemple, dans les brevets français N° 2 077 143 et 2 393 573,
- [0150] les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone,
- [0151] les copolymères de vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl diméthylamine, les copolymères de vinylpyrrolidone/diméthylaminopropylméthacrylamide quaternisés, et
- [0152] les polymères de sels de méthacryloyloxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyltri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylammonium réticulés tels que les polymères obtenus par homopolymérisation de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation d'acrylamide avec le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homopolymérisation ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation avec un composé à insaturation oléfinique, par exemple, le méthylènebisacrylamide.
- [0153] (2) Les polymères cellulosiques cationiques tels que les dérivés d'éthers de cellulose comportant un ou plusieurs groupements ammonium quaternaires décrits, par exemple, dans le brevet français n° 1 492 597, tels que les polymères commercialisés sous les dénominations « JR » (JR 400, JR 125, JR 30M) ou « LR » (LR 400, LR 30M) par la société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.
- [0154] Il est préférable que le polymère cellulosique cationique ait au moins un groupe ammonium quaternaire, de préférence un groupe trialkyle d'ammonium quaternaire et, mieux encore, un groupe triméthyl d'ammonium quaternaire.
- [0155] Le groupe ammonium quaternaire peut être présent dans un groupe contenant un groupe ammonium quaternaire qui peut être représenté par la formule chimique (I) suivante :



[0157] où

[0158] chacun des R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désigne un groupe alkyle en C<sub>1-3</sub> de préférence un groupe méthyle ou éthyle, et mieux encore un groupe méthyle,

[0159] R<sub>3</sub> désigne un groupe alkyle en C<sub>1-24</sub>, de préférence un groupe méthyle ou éthyle, et mieux encore un groupe méthyle,

[0160] X<sup>-</sup> désigne un anion, de préférence un halogénure, et mieux encore un chlorure,

[0161] n désigne un nombre entier de 0 à 30, de préférence de 0 à 10, et mieux encore de 0, et

[0162] R<sub>4</sub> désigne un groupe alkylène en C<sub>1-4</sub>, de préférence un groupe éthylène ou propylène.

[0163] La liaison éther la plus à gauche (-O-) dans la formule chimique (I) ci-dessus peut s'attacher au cycle sucre du polysaccharide.

[0164] Il est préférable que le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire soit un groupe O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

[0165] (3) Les polymères cellulosiques cationiques tels que les copolymères cellulosiques et les dérivés cellulosiques greffés par un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et décrits, par exemple, dans le Brevet U.S. No. 4,131,576, comme les hydroxyalkylcelluloses, par exemple, les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- et hydroxypropylcelluloses greffées, par exemple, par un sel choisi parmi les sels de méthacryloyléthyltriméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium et de diméthylallylammonium.

[0166] Les produits commerciaux correspondant à ces polymères sont, par exemple, les produits commercialisés sous la dénomination « Celquat® L 200 » et « Celquat® H 100 » par la société National Starch.

[0167] (4) Les polysaccharides cationiques non cellulosiques décrits dans les brevets US N°3 589 578 et 4 031 307 comme les gommes de guar comportant des groupements trialkylammonium cationiques, l'acide hyaluronique cationique, le chlorure de dextrane hydroxypropyl trimonium. On peut également utiliser des gommes de guar modifiées par un sel, par exemple, le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (chlorure de guar hydroxypropyltrimonium).

[0168] De tels produits sont, par exemple, commercialisés sous les dénominations commerciales JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C15, JAGUAR® C17 et JAGUAR® C162 par la société MEYHALL.

[0169] (5) Polymères comprenant des motifs pipérazinyle et des groupements divalents

alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompus par au moins une entité choisie parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, les noyaux aromatiques, les noyaux hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont décrits, par exemple, dans les brevets français n° 2 162 025 et 2 280 361,

[0170] (6) Les polyaminoamides hydrosolubles préparés, par exemple, par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides pouvant être réticulés avec une entité choisie parmi les épihalohydrines ; les diépoxydes ; les dianhydrides ; les dianhydrides insaturés ; les dérivés bisinsaturés ; les bishalohydrines ; les bisazétidiniums ; les bishaloacyldiamines ; les halogénures de bisalkyle ; les oligomères résultant de la réaction d'un composé difonctionnel réactif avec une entité choisie parmi les bishalohydrines, les bisazétidiniums, les bishaloacyldiamines, les halogénures de bisalkyle, les épihalohydrines, les diépoxydes et les dérivés bisinsaturés ; l'agent de réticulation étant utilisé en une quantité allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides étant éventuellement alkylés ou, s'ils comportent au moins une fonction amine tertiaire, ils peuvent être quaternisés. De tels polymères sont décrits, par exemple, dans les brevets français n° 2 252 840 et 2 368 508,

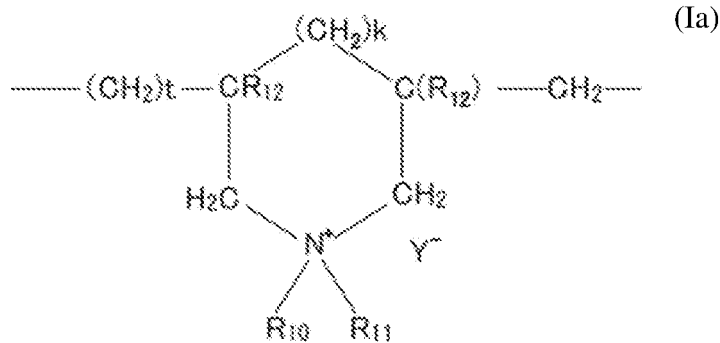
[0171] (7) Dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyamines de polyalkylène avec des acides polycarboxyliques, suivie d'une alkylation avec des agents difonctionnels, par exemple, des polymères acide adipique/dialkylaminohydroxyalkyldialkylènetriamine dont le groupement alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, tels que méthyle, éthyle, et des groupes propyle, et le groupe alkylène comprend de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe éthylène. De tels polymères sont décrits, par exemple, dans le brevet français N°1 583 363. Dans au moins un mode de réalisation, ces dérivés peuvent être choisis parmi les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyldiéthylènetriamine.

[0172] (8) Polymères obtenus par réaction d'une polyamine de polyalkylène comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés comportant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire de la polyamine de polyalkylène à l'acide dicarboxylique peut aller de 0,8:1 à 1,4:1; le polyaminoamide en résultant étant mis à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide allant de 0,5:1 à 1,8:1.

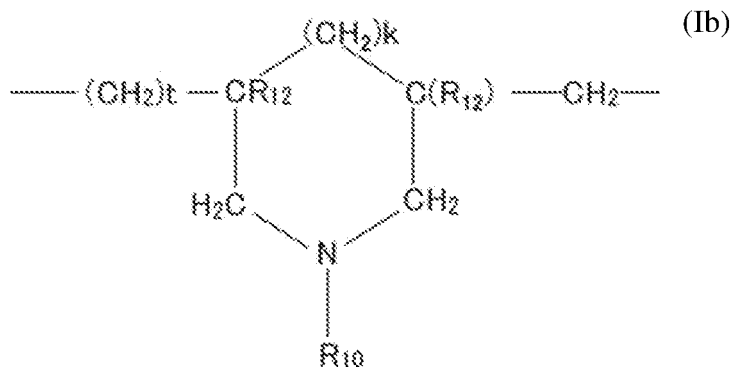
[0173] (9) Les cyclopolymères d'alkyldiallylamine et les cyclopolymères de dialkyldiallyl-ammonium, tels que les homopolymères et les copolymères comprenant, comme constituant principal de la chaîne, au moins un motif choisi parmi les motifs de

formules (Ia) et (Ib) :

[0174]



[0175]



[0176] où:

[0177] k et t, identiques ou différents, sont égaux à 0 ou 1, la somme k+t étant égale à 1 ;

[0178] R<sub>12</sub> est choisi parmi l'hydrogène et les groupes méthyle ;

[0179] R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, les groupes hydroxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle comprend, par exemple, de 1 à 5 atomes de carbone, et des groupes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amidoalkyle inférieurs ou R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupes hétérocycliques tels que le pipéridinyle et le morpholinyle ;

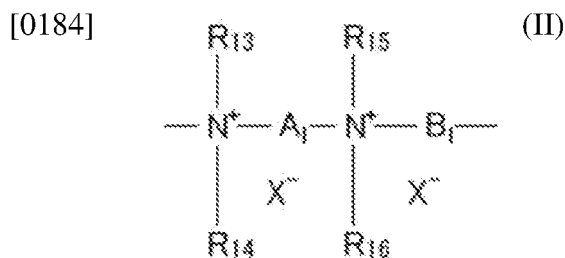
[0180] Y' est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate et phosphate. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans le brevet français N°2 080 759 et dans son Certificat d'addition 2 190 406.

[0181] Dans un mode de réalisation, R<sub>10</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0182] Des exemples de tels polymères comprennent, notamment, le chlorure de (co)polydiallyldialkylammonium tel que l'homopolymère de chlorure de diméthylidialkylammonium vendu sous la dénomination « MERQUAT® 100 » par la société CALGON (et ses homologues de faible poids moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination « MERQUAT® 550 ».

[0183] Polymères de diammonium quaternaire comprenant au moins un motif récurrent de

formule (II) :



[0185] où:

[0186]  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ , et  $R_{16}$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes aliphatiques, alicycliques et arylaliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et les groupes hydroxyalkyle inférieurs aliphatiques, ou bien  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  peuvent former, ensemble ou séparément, avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, des hétérocycles comprenant éventuellement un deuxième hétéroatome autre que l'azote, ou bien alternativement  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ , et  $R_{16}$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle linéaires ou ramifiés en  $C_1$ - $C_6$  substitués par au moins un groupe choisi parmi les groupes nitrile, les groupes ester, les groupes acyle, les groupes amide, les groupes  $-CO-O-R_{17}-E$  et les groupes  $-CO-NH-R_{17}-E$ , où  $R_{17}$  est un groupe alkylène et E est un groupe ammonium quaternaire ;

[0187]  $A_1$  et  $B_1$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements polyméthylène comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant comprendre, liés ou intercalés dans la chaîne principale, au moins une entité choisie parmi les noyaux aromatiques, l'oxygène, le soufre, les groupes sulfoxyde, les groupes sulfone, les groupes disulfure, les groupes amino, les groupes alkylamino, les groupes hydroxyle, les groupes ammonium quaternaire, les groupes uréido, les groupes amide et les groupes ester et

[0188]  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique ;

[0189]  $A_1$ ,  $R_{13}$ , et  $R_{15}$  peuvent former, avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont liés, un noyau pipérazine ;

[0190] si  $A_1$  est choisi parmi les groupements alkylène ou hydroxyalkylène, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,  $B_1$  peut être choisi parmi :

[0191]  $-(CH_2)_n-CO-E'-OC-(CH_2)_n-$

[0192] où E' est choisi parmi :

[0193] a) les résidus de glycol de formule  $-OZO-$ , dans laquelle Z est choisi parmi les groupements hydrocarbonés linéaires ou ramifiés et les groupements de formules suivantes :

[0194]  $-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$

[0195]  $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$

[0196] dans laquelle x et y, identiques ou différents, sont choisis parmi des nombres entiers allant de 1 à 4, qui représentent un degré de polymérisation défini et unique, et des nombres allant de 1 à 4, qui représentent un degré moyen de polymérisation ;

[0197] b) un résidu de diamine bis-secondaire tel que des dérivés de pipérazine ;

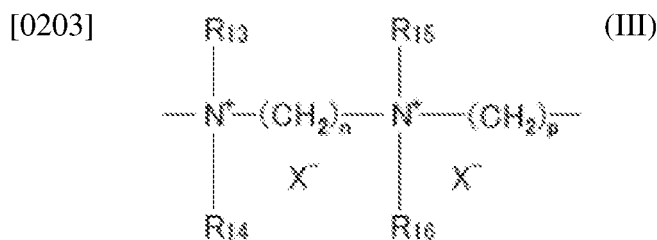
[0198] c) des résidus de diamine bis-primaire de formule -NH-Y-NH-, dans laquelle Y est choisi parmi les groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés et le groupe divalent -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- et

[0199] d) des groupes uréylène de formule -NH-CO-NH-.

[0200] Dans au moins un mode de réalisation, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

[0201] De tels polymères sont décrits, par exemple, dans les brevets français N° 2 320 330; 2 270 846; 2 316 271; 2 336 434 et 2 413 907 et les Brevets américains Nos. 2,273,780; 2,375,853; 2,388,614; 2,454,547; 3,206,462; 2,261,002; 2,271,378; 3,874,870; 4,001,432; 3,929,990; 3,966,904; 4,005,193; 4,025,617; 4,025,627; 4,025,653; 4,026,945 et 4,027,020.

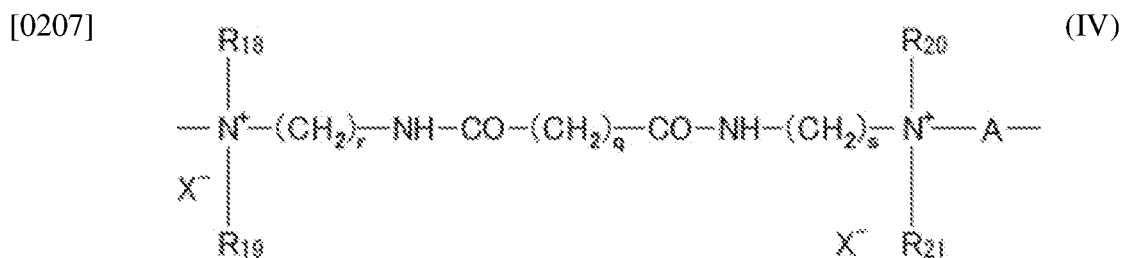
[0202] Des exemples non limitatifs de tels polymères comprennent ceux comportant au moins un motif répétitif de formule (III) :



[0204] où

[0205] R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, et R<sub>16</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle et hydroxyalkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, n et p, qui peuvent être identiques ou différents, sont des nombres entiers allant de 2 à 20, et X<sup>-</sup> est un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique.

[0206] (11) Polymères d'ammonium polyquaternaire comprenant des motifs de formule (IV) :



[0208] où:

[0209] R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, les

- groupes méthyle, les groupes éthyle, les groupes propyle, les groupes  $\beta$ -hydroxypropyl,  $\beta$ -hydroxyéthyle, les groupes  $\alpha$ -hydroxypropyle, les groupes  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ , dans lesquels  $p$  est choisi parmi les nombres entiers allant de 0 à 6, sous réserve que  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$ , et  $R_{21}$  ne sont pas simultanément de l'hydrogène,
- [0210]  $r$  et  $s$ , identiques ou différents, sont choisis parmi des nombres entiers allant de 1 à 6,
- [0211]  $q$  est choisi parmi des nombres entiers allant de 0 à 34,
- [0212]  $X^-$  est un anion tel qu'un halogénure et
- [0213]  $A$  est choisi parmi les radicaux de dihalogénures et  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .
- [0214] De tels composés sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet européen N° 0 122 324.
- [0215] (12) Polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.
- [0216] D'autres exemples de polymères cationiques appropriés comprennent, notamment, les protéines cationiques et les hydrolysats de protéines cationiques, les polyalkylèneimines, telles que les polyéthylèneimines, les polymères comprenant des motifs choisis parmi les motifs vinylpyridine et vinylpyridinium, les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, les polyuréylènes quaternaires et les dérivés de chitine.
- [0217] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le au moins un polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éthers cellulosiques comportant des groupements ammonium quaternaire, tels que les produits commercialisés sous la dénomination « JR 400 » par la société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques comme, par exemple, les homo-polymères et copolymères de chlorure de diméthylallylammonium commercialisés sous les dénominations MERQUAT® 100, MERQUAT® 550 et MERQUAT® S par la société CALGON, les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyltriméthylammonium et les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.
- [0218] (13) Polyamines
- [0219] Comme polymère cationique, il est également possible d'utiliser des (co)polyamines, qui peuvent être des homopolymères ou des copolymères, avec une pluralité de groupes amino. Le groupe amino peut être un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Le groupe amino peut être présent dans un squelette polymère ou un groupe pendant, s'il est présent, des (co)polyamines.
- [0220] A titre d'exemple de (co)polyamines, on peut citer le chitosane, les (co)polyallylamines, les (co)polyvinylamines, les (co)polyanilines, les (co)polyvinylimidazoles, les (co)polydiméthylaminoéthylèneméthacrylates, les (co)polyvinylpyridines telles que les (co)poly-1-méthyl-2-vinylpyridines, les (co)polyimines telles que les (co)polyéthylèneimines, les (co)polypyridines telles que les (co)poly(pyridines quaternaires), les (co)polybiguanides tels que les (co)polyaminopropyl biguanides, les (co)polylysines, les (co)polyornithines, les

(co)polyarginines, les (co)polyhistidines, les aminodextrans, les aminocelluloses, les amino(co)polyvinylacétals et leurs sels.

[0221] Comme (co)polyamines, il est préférable d'utiliser des (co)polylysines. La polylysine est bien connue. La polylysine peut être un homopolymère naturel de L-lysine qui peut être produit par fermentation bactérienne. La polylysine peut être une  $\alpha$ -polylysine ou une  $\varepsilon$ -polylysine. Par exemple, la polylysine peut être une  $\varepsilon$ -polylysine telle que la  $\varepsilon$ -Poly-L-lysine, généralement utilisée comme conservateur naturel dans les produits alimentaires. La polylysine est un polyélectrolyte soluble dans les solvants polaires tels que l'eau, le propylène glycol et le glycérol. La polylysine est disponible dans le commerce sous diverses formes, telles que la poly D-lysine et la poly L-lysine. La polylysine peut être sous forme de sel et/ou de solution.

[0222] (14) Polyaminoacides cationiques

[0223] Comme polymère cationique, il peut être possible d'utiliser des polyaminoacides cationiques, qui peuvent être des homopolymères ou des copolymères cationiques, avec une pluralité de groupes amino et de groupes carboxyle. Le groupe amino peut être un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Le groupe amino peut être présent dans un squelette polymère ou un groupe pendent, s'il est présent, des polyaminoacides cationiques. Le groupe carboxyle peut être présent dans un groupe pendent, s'il est présent, des polyaminoacides cationiques.

[0224] A titre d'exemples de polyaminoacides cationiques, on peut citer le collagène cationisé, la gélatine cationisée, la protéine de blé hydrolysée stéardimonium hydroxypropyle, la protéine de blé hydrolysée cocodimonium hydroxypropyle, la protéine de conchioline hydrolysée hydroxypropyltrimonium, la protéine de soja hydrolysée stéardimonium hydroxypropyle hydrolysée, la protéine de soja hydrolysée cocodimonium hydroxypropyle protéines, etc.

[0225] Les descriptions suivantes concernent des modes de réalisation préférables du polymère cationique.

[0226] Il peut être préférable que le polymère cationique soit choisi parmi les amidons cationiques.

[0227] A titre d'exemples d'amidons cationiques, on peut citer les amidons modifiés par un sel de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (par exemple le chlorure), tel que le produit dénommé amidon hydroxypropyltrimonium chlorure selon la nomenclature INCI et vendu sous la dénomination SENSOMER Cl-50 chez Ondeo ou Pencare TM DP 1015 chez Ingredion.

[0228] Il peut également être préférable que le polymère cationique soit choisi parmi les gommages cationiques.

[0229] Les gommages peuvent être, par exemple, choisies dans le groupe constitué par la gomme de cassia, la gomme de karaya, la gomme de konjac, la gomme adragante, la

gomme de tara, la gomme d'acacia et la gomme arabique.

- [0230] Des exemples de gomme cationique comprennent les dérivés de polygalactomannane cationiques tels que les dérivés de gomme de guar et les dérivés de gomme de cassia, par exemple, CTFA : Chlorure d'Hydroxypropyltrimonium de Guar, Chlorure d'Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium et Chlorure de Cassia Hydroxypropyltrimonium. Le chlorure d'hydroxypropyltrimonium de guar est disponible dans le commerce sous la série de noms commerciaux Jaguar™ de Rhodia Inc. et la série de noms commerciaux N-Hance de Ashland Inc. Cassia Hydroxypropyltrimonium Chloride est disponible dans le commerce sous les marques Sensomer™ CT-250 et Sensomer™ CT-400 de Lubrizol Advanced Materials, Inc ou ClearHance™ de Ashland Inc.
- [0231] Il peut également être préférable que le polymère cationique soit choisi parmi les chitosanes.
- [0232] Il peut être préférable que le polymère cationique soit choisi dans le groupe constitué par les cyclopolymères d'alkyldiallylamine et les cyclopolymères de dialkyldiallylammmonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkylammmonium, les (co)polyamines telles que les (co)polylysines, les (co)polyaminoacides cationiques tels que le collagène cationisé, les polymères cellulosiques cationiques et leurs sels.
- [0233] Il peut être encore plus préférable que le polymère cationique soit choisi dans le groupe constitué par la polylysine, le polyquaternium-4, le polyquaternium-10, le polyquaternium-24, le polyquaternium-67, l'amidon, le chlorure d'hydroxypropyltrimonium, le chlorure de hydroxypropyltrimonium de cassia, le chitosane, et un mélange de ceux-ci.
- [0234] La quantité du ou des polymères cationiques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,03 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,05 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0235] La quantité du ou des polymères cationiques dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et mieux encore de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0236] La quantité du ou des polymères cationiques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,03 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,05 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0237] (Polymère anionique)
- [0238] Un polymère anionique a une densité de charge positive. La densité de charge du polymère anionique peut être de 0,1 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 1 à 15 meq/g,

et mieux encore de 4 à 10 meq/g si le polymère anionique est un polymère anionique synthétique, et le degré de substitution moyen du polymère anionique peut être de 0,1 à 3,0, de préférence de 0,2 à 2,7, et mieux encore de 0,3 à 2,5 si le polymère anionique est un polymère anionique naturel.

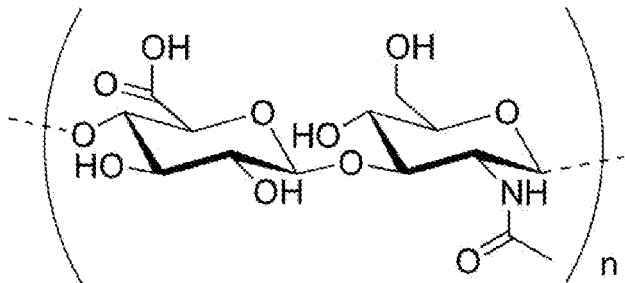
[0239] Il peut être préférable que le poids moléculaire du polymère anionique soit de 300 ou plus, de préférence de 1 000 ou plus, encore mieux de 5 000 ou plus, encore mieux de 10 000 ou plus, encore mieux de 50 000 ou plus, encore mieux de 100 000 ou plus, et encore mieux de 1 000 000 ou plus.

[0240] Sauf définition contraire dans les descriptions, le « poids moléculaire » peut signifier un poids moléculaire moyen en nombre.

[0241] Selon la présente invention, le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés.

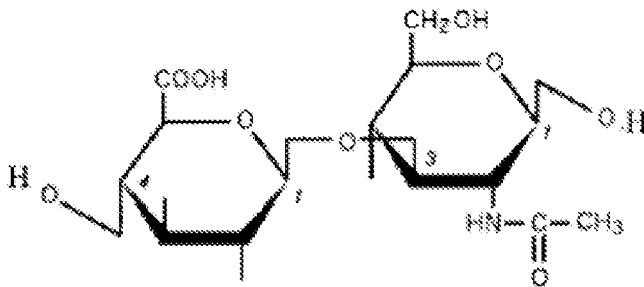
[0242] L'acide hyaluronique peut être représenté par la formule chimique suivante.

[0243]



[0244] Dans le cadre de la présente invention, le terme « acide hyaluronique » recouvre notamment l'unité basique d'acide hyaluronique de formule :

[0245]



[0246] C'est la plus petite fraction d'acide hyaluronique comprenant un dimère disaccharidique, à savoir l'acide D-glucuronique et la N-acétylglucosamine.

[0247] Le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également, dans le cadre de la présente invention, le polymère linéaire comprenant le motif polymérique décrit ci-dessus, liés entre eux dans la chaîne via une alternance de (1,4) et (1,3) liaisons glycosidiques, ayant un poids moléculaire (PM) pouvant aller de 380 à 13 000 000 daltons. Ce poids moléculaire dépend en grande partie de la source à partir de laquelle l'acide hyaluronique est obtenu et/ou des méthodes de préparation.

[0248] Le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également, dans le cadre de

la présente invention, les sels d'acide hyaluronique. Comme sels, on peut citer les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium et les sels de potassium, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels d'ammonium et leurs mélanges.

[0249] A l'état naturel, l'acide hyaluronique est présent dans les gels péricellulaires, dans la substance de base des tissus conjonctifs des organes vertébrés tels que le derme et les tissus épithéliaux, et en particulier dans l'épiderme, dans le liquide synovial des articulations, dans l'humeur vitrée, dans le cordon ombilical humain et dans l'apophyse crista galli.

[0250] Par conséquent, le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend toutes les fractions ou sous-unités d'acide hyaluronique ayant un poids moléculaire compris notamment dans la plage de poids moléculaires rappelée ci-dessus.

[0251] Dans le cadre de la présente invention, on utilise de préférence des fractions d'acide hyaluronique n'ayant pas d'activité inflammatoire.

[0252] A titre d'illustration des différentes fractions d'acide hyaluronique, on pourra se référer au document « Hyaluronan fragments : an information-rich system », R. Stern et al., *European Journal of Cell Biology* 58 (2006) 699-715, qui passe en revue les activités biologiques répertoriées de l'acide hyaluronique en fonction de son poids moléculaire.

[0253] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, les fractions d'acide hyaluronique convenant à l'utilisation couverte par la présente invention ont un poids moléculaire compris entre 50 kDa et 5 000 kDa, notamment entre 100 kDa et 5 000 kDa, notamment entre 400 kDa et 5 000 kDa. Dans ce cas, le terme utilisé est acide hyaluronique à poids moléculaire élevé.

[0254] Alternativement, les fractions d'acide hyaluronique pouvant également convenir à l'utilisation couverte par la présente invention ont un poids moléculaire compris entre 50 kDa et 400 kDa. Dans ce cas, le terme utilisé est acide hyaluronique à poids moléculaire intermédiaire.

[0255] Alternativement encore, les fractions d'acide hyaluronique pouvant convenir à l'utilisation couverte par la présente invention ont un poids moléculaire inférieur à 50 kDa.

[0256] Dans ce cas, le terme utilisé est acide hyaluronique à faible poids moléculaire.

[0257] Il peut être préférable d'utiliser une combinaison de deux acides hyaluroniques ou plus ou sels de ces derniers, notamment une combinaison d'un acide hyaluronique de poids moléculaire élevé ou sel de ce dernier, et d'un acide hyaluronique de poids moléculaire intermédiaire ou sel de ce dernier ; une combinaison d'un acide hyaluronique de poids moléculaire élevé ou d'un sel de ce dernier et d'un acide hyaluronique de faible poids moléculaire ou d'un sel de ce dernier ; et une combinaison d'un acide hya-

luronique de poids moléculaire intermédiaire ou d'un sel de ce dernier et d'un acide hyaluronique de faible poids moléculaire ou d'un sel de ce dernier.

- [0258] Enfin, le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également les esters d'acide hyaluronique notamment ceux dans lesquels tout ou partie des groupements carboxyliques des fonctions acides sont estérifiés par des alkyles ou des alcools oxyéthylénés, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, notamment avec un degré de substitution au niveau de l'acide D-glucuronique de l'acide hyaluronique allant de 0,5 à 50 %.
- [0259] On peut notamment citer des esters de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-pentyle, de benzyle et de dodécyle de l'acide hyaluronique. De tels esters ont notamment été décrits dans D. Campoccia et al. « Semisynthetic resorbable materials from hyaluronan esterification » (« Matériaux résorbables semi-synthétiques issus de l'estérification de l'hyaluronane »), *Biomaterials* 19 (1998) 2101-2127.
- [0260] Le dérivé d'acide hyaluronique peut être, par exemple, l'acide hyaluronique acétylé ou un sel de ce dernier.
- [0261] Les poids moléculaires indiqués ci-dessus sont également valables pour les esters d'acide hyaluronique.
- [0262] L'acide hyaluronique peut être notamment l'acide hyaluronique fourni par la société Hyactive sous la dénomination commerciale CPN (MW : 10 à 150 kDa), par la société Soliance sous la dénomination commerciale Cristalhyal (MW :  $1,1 \times 10^6$ ), par la société Bioland sous la dénomination Nutra HA (MW : 820 000 Da), par la société Bioland sous la dénomination Nutra AF (MW : 69 000 Da), par la société Bioland sous la dénomination Oligo HA (MW : 6100 Da) ou bien par la société Vam Farmacos Metica sous la dénomination D Factor (MW : 380 Da).
- [0263] La quantité du ou des polymères anioniques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,03 % en poids ou plus, et de préférence de 0,05 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0264] La quantité du ou des polymères anioniques dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et mieux encore de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0265] La quantité du ou des polymères anioniques dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,03 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,05 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0266] (Polymère amphotère)
- [0267] Un polymère amphotère a à la fois une densité de charge positive et une densité de

charge négative.

[0268] La densité de charge positive du polymère amphotère peut être de 0,01 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 0,05 à 15 meq/g, et mieux encore plus préférablement de 0,1 à 10 meq/g.

[0269] La densité de charge négative du polymère amphotère peut être de 0,01 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 0,05 à 15 meq/g, et mieux encore de 0,1 à 10 meq/g.

[0270] Il peut être préférable que le poids moléculaire du polymère amphotère soit de 500 ou plus, de préférence de 1 000 ou plus, mieux encore de 10 000 ou plus, et encore mieux encore de 100 000 ou plus.

[0271] Il peut être préférable que le poids moléculaire du polymère amphotère soit de 1 000 000 ou moins, de préférence de 900 000 ou moins et mieux encore de 800 000 ou moins.

[0272] Sauf définition contraire dans les descriptions, le « poids moléculaire » peut signifier un poids moléculaire moyen en nombre.

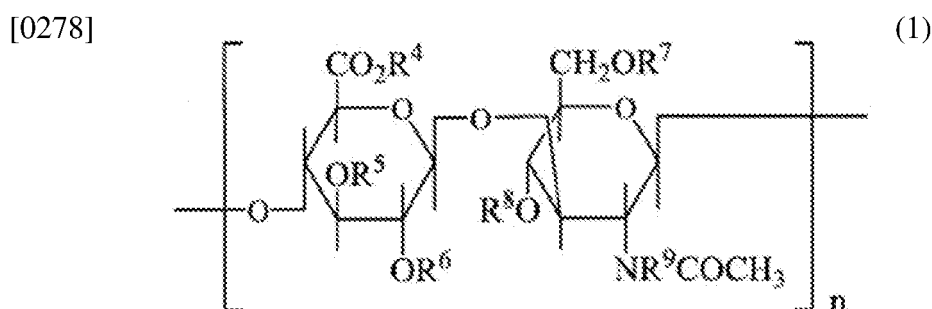
[0273] Selon la présente invention, le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.

[0274] L'acide hyaluronique cationisé comprend au moins un groupe cationique, tel qu'un groupe ammonium, dans sa molécule. Le groupe cationique n'indique pas un contre-cation du sel, car le contre-cation n'est pas dans la molécule d'acide hyaluronique.

[0275] Comme sels, on peut citer les sels de métaux alcalins tels que le sel de sodium, les sels de métaux alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels d'ammonium et leurs mélanges.

[0276] L'acide hyaluronique cationisé peut avoir au moins un groupe contenant un groupe ammonium quaternaire.

[0277] L'acide hyaluronique cationisé et/ou un sel de ce dernier peut avoir une structure représentée par la formule générale suivante (1) :

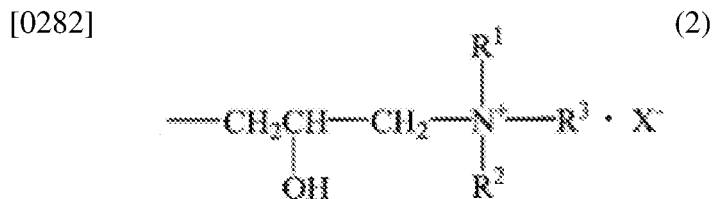


[0279] où

[0280]  $R^4$  à  $R^9$  représentent individuellement un atome d'hydrogène ou un groupe contenant un groupe ammonium quaternaire (à l'exclusion du cas où tous les  $R^4$  à  $R^9$  représentent des atomes d'hydrogène), et  $n$  représente un nombre entier de 2 à 5000.

[0281] Des exemples du groupe contenant un groupe ammonium quaternaire représenté par

R<sup>4</sup> à R<sup>9</sup> dans la formule générale (1) ci-dessus comprennent les groupes représentés par la formule générale suivante (2) :



[0283] où

[0284] R<sup>1</sup> à R<sup>3</sup> représentent individuellement des groupes hydrocarbonés et X<sup>-</sup> représente un anion monovalent.

[0285] Des exemples des groupes hydrocarbonés représentés par R<sup>1</sup> à R<sup>3</sup> ci-dessus dans la formule générale (2) comprennent un groupe linéaire ou ramifié alkyle, un groupe hydrocarboné insaturé et un groupe hydrocarboné aromatique. Parmi ceux-ci, le groupe alkyle est préférable. Des exemples de groupe alkyle comprennent des groupes alkyle ayant 1 à 30 (de préférence 1 à 6) atomes de carbone. Il est préférable que les groupes hydrocarbonés représentés par R<sup>1</sup> à R<sup>3</sup> soient des groupes alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

[0286] Des exemples de l'anion monovalent représenté par X<sup>-</sup> dans la formule générale (2) ci-dessus comprennent un ion halogène tel qu'un ion fluor, un ion brome, un ion chlore et un ion iode.

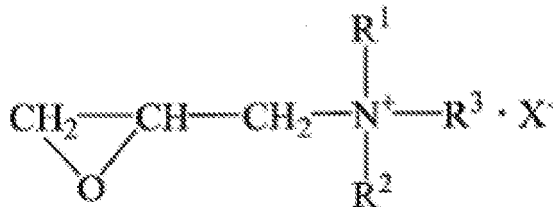
[0287] Le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire peut être introduit en remplaçant l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle inclus dans l'acide hyaluronique et/ou un sel de ce dernier utilisé comme matière première (ci-après dénommée « matière première acide hyaluronique et/ou un sel de ce dernier ») par le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire. Dans ce cas, le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire est lié à l'atome d'oxygène du groupe (-C(=O)O<sup>-</sup>) inclus dans l'acide hyaluronique cationisé et/ou un sel de ce dernier selon ce mode de réalisation. Le fait que le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire soit lié à l'atome d'oxygène du groupe (-C(=O)O<sup>-</sup>) inclus dans l'acide hyaluronique cationisé et/ou un sel de ce dernier selon ce mode de réalisation peut être confirmé par la présence d'un pic attribué à l'atome de carbone du groupe -C(=O)O<sup>-</sup> auquel le groupe contenant le groupe ammonium quaternaire est lié via l'atome d'oxygène, déterminé en analysant le déplacement chimique du spectre de résonance magnétique nucléaire (<sup>13</sup>C NMR).

[0288] Spécifiquement, le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire peut être obtenu en faisant réagir le groupe carboxyle (et/ou le groupe hydroxyle) de la matière première acide hyaluronique et/ou un sel de ce dernier avec un agent cationisant qui contient un groupe ammonium quaternaire. Il est préférable que l'agent cationisant soit au moins un halogénure de 2,3-époxypropyltrialkylammonium représenté par la

formule générale suivante (3) et un halogénure de 3-halogéno-2-hydroxypropyltrialkylammonium représenté par la formule générale suivante (4). La réaction de la matière première acide hyaluronique et/ou d'un sel de ce dernier avec l'agent cationisant est décrite dans le procédé de production ci-après.

[0289]

(3)

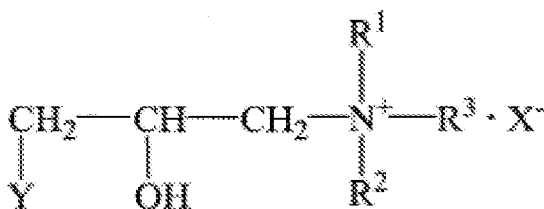


[0290] où

[0291] R<sup>1</sup> à R<sup>3</sup> sont les mêmes que définis pour la formule générale (2), et X représente un atome d'halogène.

[0292]

(4)



[0293] où

[0294] R<sup>1</sup> à R<sup>3</sup> sont les mêmes que définis pour la formule générale (2), et X représente un atome d'halogène.

[0295] Des exemples d'atomes d'halogène représentés par X et Y dans les formules générales (3) et (4) ci-dessus comprennent un atome de fluor, un atome de brome, un atome de chlore et un atome d'iode.

[0296] L'acide hyaluronique cationisé peut avoir au moins un groupe contenant un groupe ammonium quaternaire et a un degré de cationisation de 0,05 à 0,6, de préférence de 0,1 à 0,5, et mieux encore de 0,15 à 0,4.

[0297] Le degré de cationisation (c'est-à-dire le degré de substitution avec le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire) de l'acide hyaluronique cationisé et/ou d'un sel de ce dernier selon ce mode de réalisation peut être déterminé en calculant la teneur en azote de la matière première hyaluronate de sodium et la teneur en azote de l'acide hyaluronique cationisé par la méthode semi-micro de Kjeldahl, et en déterminant le degré de cationisation par l'expression suivante basée sur l'augmentation de la teneur en azote.

[0298] Lorsque la teneur en azote de la matière première hyaluronate de sodium est appelée N<sub>N</sub> (%) et la teneur en azote de l'acide hyaluronique cationisé ayant un degré de cationisation de (x) est appelée N<sub>S</sub> (%), la relation entre l'augmentation de la teneur en azote (N<sub>S</sub>-N<sub>N</sub>) et du degré de cationisation (x) est représentée par l'expression suivante.

- [0299]  $N_S - N_N (\%)$
- [0300]  $= [14x / (\text{poids moléculaire de l'unité disaccharidique de l'acide hyaluronique cationisé})] \times 100$
- [0301]  $= [14x / (\text{poids moléculaire de l'unité disaccharidique de la matière première hyaluronate de sodium}) + 129,5x] \times 100$
- [0302]  $= [14x / (401,3 + 129,5x)] \times 100$
- [0303] Par conséquent, le degré de cationisation (c'est-à-dire le degré de substitution avec le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire) peut être calculé par l'expression suivante.
- [0304] Degré de cationisation(x)  $= [(N_S - N_N) \times 401,3] / [1400 - 129,5 * (N_S - N_N)]$
- [0305] Le degré de cationisation d'un acide hyaluronique cationisé lorsqu'une matière première acide hyaluronique est inconnue peut être calculé par l'expression ci-dessus en supposant que la matière première hyaluronate de sodium est du hyaluronate de sodium ayant une pureté de 99 % ou plus.
- [0306] Il est possible que 1 % ou plus, de préférence 5 % ou plus, et mieux encore 10 % ou plus et/ou 50 % ou moins, de préférence 40 % ou moins et mieux encore 30 % ou moins des groupes anioniques dans l'acide hyaluronique soient remplacé par un groupe cationique, de préférence un groupe contenant un groupe ammonium quaternaire, et mieux encore le groupe contenant un groupe ammonium quaternaire représenté par la formule générale (2) ci-dessus.
- [0307] Comme acide hyaluronique cationisé, on peut citer l'hyaluronate d'hydroxypropyltrimonium commercialisé sous les noms Hyaloveil et Hyaloveul-MPF par Kewpie au Japon.
- [0308] La quantité du ou des polymères amphotères dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,03 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,05 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0309] La quantité du ou des polymères amphotères dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et mieux encore de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0310] La quantité du ou des polymères amphotères dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,03 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,05 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0311] (Acide non polymérique ayant au moins deux constantes de dissociation acide)
- [0312] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un acide non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci, c'est-à-dire au

- moins un acide non polymérique ayant au moins deux constantes de dissociation acide ou sel(s) celui-ci. La valeur pKa (constante de dissociation acide) est bien connue de l'homme du métier et doit être déterminée à une température constante telle que 25°C.
- [0313] L'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci peut être inclus dans la particule (a). L'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus peut fonctionner comme un réticulant, en particulier un réticulant anionique, pour le polymère cationique et/ou le polymère amphotère.
- [0314] Il est préférable que l'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou sel(s) de ce dernier soit utilisé avec un polymère cationique et un polymère anionique.
- [0315] Le terme « non polymérique » signifie ici que l'acide n'est pas obtenu en polymérisant deux ou plusieurs monomères. Par conséquent, l'acide non polymérique ne correspond pas à un acide obtenu en polymérisant deux ou plusieurs monomères tels que l'acide polycarboxylique.
- [0316] Il est préférable que le poids moléculaire de l'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci soit de 1000 ou moins, de préférence de 800 ou moins, et mieux encore de 700 ou moins.
- [0317] Il n'y a pas de limite au type d'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou de sel(s) de celui-ci. Deux types différents d'acides non polymériques ou plus ayant deux valeurs de pKa ou plus ou leurs sels peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou un de leurs sels ou une combinaison de différents types d'acides non polymériques ayant deux valeurs de pKa ou plus ou leurs sels peu(ven)t être utilisé(s).
- [0318] Le terme « sel » désigne ici un sel formé par addition de base(s) appropriée(s) à l'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus, qui peut être obtenu à partir d'une réaction avec l'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus avec la ou les bases selon des méthodes connues de l'homme du métier. Comme sel, on peut citer les sels métalliques, par exemple, les sels de métal alcalin tels que Na et K, et les sels de métal alcalino-terreux tels que Mg et Ca, et les sels d'ammonium.
- [0319] L'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci peut être un acide organique ou sel(s) de ce dernier, et de préférence un acide organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou sel(s) de celui-ci.
- [0320] L'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus peut avoir au moins deux groupes acides choisis dans le groupe constitué d'un groupe carboxylique, d'un groupe sulfurique, d'un groupe sulfonique, d'un groupe phosphorique, d'un groupe phosphonique, d'un groupe hydroxyle phénolique et d'un mélange de ces derniers.
- [0321] L'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus peut être un acide polyvalent non polymérique.
- [0322] L'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus peut être choisi dans le

groupe constitué par les acides dicarboxyliques, les acides disulfoniques et les acides diphosphoriques, et un mélange de ces derniers.

- [0323] L'acide non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKa ou sel(s) de ce dernier peut être choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide aconitique, l'acide oxaloacétique, l'acide tartrique et leurs sels; l'acide aspartique, l'acide glutamique et leurs sels ; l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique ou ses sels (Mexoryl SX), le Benzophénone-9; l'acide phytique et ses sels ; le Rouge 2 (Amarante), le Rouge 102 (New Coccine), le Jaune 5 (Tartrazine), le Jaune 6 (Sunset Yellow FCF), le Vert 3 (Fast Green FCF), le Bleu 1 (Brilliant Blue FCF), le Bleu 2 (Indigo Carmine), le Rouge 201 (Lithol Rubine B), le Rouge 202 (Lithol Rubine BCA), le Rouge 204 (Lac Rouge CBA), le Rouge 206 (Lithol Rouge CA), le Rouge 207 (Lithol Rouge BA), le Rouge 208 (Lithol Rouge SR), le Rouge 219 (Brilliant Lake Red R), le Rouge 220 (Deep Maroon), le Rouge 227 (Fast Acid Magenta), le Jaune 203 (Quinoline Yellow WS), le Vert 201 (Alizanine Cyanine Green F), le Vert 204 (Pyranine Conc), le Vert 205 (Light Green SF Yellowish), le Bleu 203 (Patent Blue CA), le Bleu 205 (Alfazurine FG), le Rouge 401 (Violamine R), le Rouge 405 (Permanent Re F5R), le Rouge 502 (Ponceau 3R), le Rouge 503 (Ponceau R), le Rouge 504 (Ponceau SX), le Vert 401 (Naphtol Green B), le Vert 402 (Guinea Green B) et Noir 401 (Naphtol Blue Black) ; l'acide folique, l'acide ascorbique, l'acide érythorbique et leurs sels ; la cystine et ses sels; l'EDTA et ses sels; la glycyrrhizine et ses sels et un mélange de ces derniers.
- [0324] Il peut être préférable que l'acide non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKa ou sel(s) de ce dernier soit choisi dans le groupe constitué par l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique et ses sels (Mexoryl SX), le Jaune 6 (Sunset Yellow FCF), l'acide ascorbique, l'acide phytique et leurs sels et un mélange de ces derniers.
- [0325] La quantité d'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou de sel(s) de ce dernier dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % en poids ou plus, de préférence de 0,005 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,01 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0326] La quantité d'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou de sel(s) de ce dernier dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et mieux encore de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0327] La quantité d'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou de sel(s) de ce dernier dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % à 15 % en poids, de préférence de 0,005 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,01 % à

5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0328] (Base non polymérique ayant au moins deux constantes de dissociation de base)

[0329] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins une base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de celle-ci, c'est-à-dire au moins une base non polymérique ayant au moins deux constantes de dissociation des bases ou sel(s) cette dernière. La valeur pKb (constante de dissociation des bases) est bien connue de l'homme du métier et doit être déterminée à une température constante telle que 25°C.

[0330] La base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de celle-ci peut être incluse dans la particule (a). La base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus peut fonctionner comme un réticulant, en particulier un réticulant cationique, pour le polymère anionique et/ou les polymères amphotères.

[0331] Il est préférable que l'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de ce dernier soit utilisé avec un polymère cationique et un polymère anionique.

[0332] Le terme « non polymérique » signifie ici que la base n'est pas obtenue en polymérisant deux ou plusieurs monomères. Par conséquent, la base non polymérique ne correspond pas à une base obtenue en polymérisant deux ou plusieurs monomères tels que la polyallylamine.

[0333] Il est préférable que le poids moléculaire de la base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de celle-ci soit de 1000 ou moins, de préférence de 800 ou moins, et mieux encore de 700 ou moins.

[0334] Il n'y a pas de limite au type de base non polymérique ayant deux ou plusieurs valeurs de pKb ou sel(s) de celle-ci. Deux types différents ou plus de bases non polymériques ayant deux valeurs de pKb ou plus ou leurs sels peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou un sel de cette dernière ou une combinaison de différents types de bases non polymériques ayant deux valeurs de pKb ou plus ou leurs sels peut être utilisé(e).

[0335] Comme sel, on peut citer les sels d'ammonium, par exemple, les sels d'acide inorganique tels que HCl et HNO<sub>3</sub>, et les sels d'acide organique tels que les acides carboxyliques et les acides sulfoniques.

[0336] La base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de cette dernière peut être une base organique ou sel(s) de cette dernière, et de préférence une base organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou sel(s) de cette dernière.

[0337] La base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb peut avoir au moins deux groupes basiques choisis dans le groupe constitué d'un groupe amino, d'un groupe guanidine, d'un groupe biguanide, d'un groupe imidazole, d'un groupe imino, d'un groupe pyridyle et d'un mélange de ces derniers.

[0338] La base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus peut être choisie dans le

groupe constitué de diamines non polymériques telles que l'éthylènediamine, la propylènediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, l'urée et ses dérivés et la guanidine et ses dérivés, les polyamines non polymériques telles que la spermine et la spermidine, les acides aminés basiques et un mélange de ces derniers.

- [0339] La base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de cette dernière peut être choisie dans le groupe constitué par l'arginine, la lysine, l'histidine et un mélange de celles-ci.
- [0340] La quantité de base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou de sel(s) de celle-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % en poids ou plus, de préférence de 0,005 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,01 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0341] La quantité de la base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de cette dernière dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et mieux encore de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0342] La quantité de base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de cette dernière dans la composition de la présente invention peut être choisie à partir de sel(s) de cette dernière dans le groupe constitué par l'arginine, la lysine, l'histidine, la cystéine, la cystine, la tyrosine, le tryptophane, l'ornithine et un mélange de ces dernières.
- [0343] Il peut être préférable que la base non polymérique de 0.001% à 15% en poids, de préférence de 0.005% à 10% en poids, et mieux encore de 0.01% à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0344] [Tensioactif]
- [0345] La composition selon la présente invention comprend (b) au moins un tensioactif. Deux tensioactifs ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de tensioactif ou une combinaison de différents types de tensioactifs peut être utilisé.
- [0346] Le tensioactif utilisé dans la présente invention peut être choisi dans le groupe constitué des tensioactifs anioniques, des tensioactifs amphotères, des tensioactifs cationiques et des tensioactifs non ioniques.
- [0347] (Tensioactifs anioniques)
- [0348] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un tensioactif anionique. Deux tensioactifs anioniques ou plus peuvent être utilisés en combinaison.
- [0349] Il est préférable que le tensioactif anionique soit choisi dans le groupe constitué par les sulfates d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfates d'alkyléther en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfates d'alkylamido en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfates d'alkylaryl polyéther, les sulfates de mono-glycéride; les sulfonates d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfonates d'alkylamide en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfonates alkylaryle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfonates á-oléfine, les sulfonates de

paraffine; les phosphates d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) ; les sulfosuccinates d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les éther sulfosuccinates (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfosuccinates alkylamide (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) ; les sulfoacétates d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) ; les sarcosinates d'acyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) ; glutamates d'acyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) ; les éthers d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) polyglycoside carboxyliques; les sulfosuccinates d'alkyle polyglycoside en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) ; les sulfosuccinamates d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) ; les iséthionates d'acyles en (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) ; les taurates d'acyle N-(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) ; les sels d'acides gras en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> ; les sels d'acides d'huile de noix de coco ou les sels d'acides d'huile de noix de coco hydrogénée ; les lactylates d'acyle (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) ; les sels d'acide alkyl-D-galactoside uronique (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) ; les sels d'acide (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) alkyl éther carboxylique polyoxyalkylénés ; les sels d'acides alkylaryléther carboxyliques polyoxyalkylénés en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) et les sels d'acide alkylamidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) et les formes acides correspondantes.

- [0350] Dans au moins un mode de réalisation, les tensioactifs anioniques se présentent sous forme de sels tels que des sels de métaux alcalins comme le sodium ; les sels de métaux alcalino-terreux comme le magnésium ; les sels d'ammonium ; les sels d'amines et les sels d'aminoalcools. Selon les conditions, ils peuvent également être sous forme acide.
- [0351] Il est plus préférable que le tensioactif anionique soit choisi parmi les sels de sulfate d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>), les sulfates d'étheralkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) ou l'acide carboxylique d'éther d'alkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) salifié ou non.
- [0352] (Tensioactifs amphotères)
- [0353] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un tensioactif amphotère. Deux tensioactifs amphotères ou plus peuvent être utilisés en combinaison.
- [0354] Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques peuvent être, par exemple, (liste non limitative), des dérivés aminés tels que des aminés secondaires ou tertiaires aliphatiques, et éventuellement des dérivés aminés quaternisés, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple, carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate).
- [0355] Le tensioactif amphotère peut, de préférence, être choisi dans le groupe constitué des bétaïnes et des dérivés amidoaminecarboxylés.
- [0356] Il est préférable que le tensioactif amphotère soit choisi parmi les tensioactifs de type bétaïne.
- [0357] Le tensioactif amphotère de type bétaïne est de préférence choisi dans le groupe constitué par les alkylbétaïnes, les alkylamidoalkylbétaïnes, les sulfobétaïnes, les phosphobétaïnes et les alkylamidoalkylsulfobétaïnes, en particulier, (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)alkylbétaïnes, (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)alkylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylbétaïnes, sulphobétaïnes et (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)alkylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylsulfobétaïnes. Dans un mode de réalisation, les tensioactifs amphotériques de

type bétaine sont choisis parmi les alkylbétaines en (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>), les (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>)alkylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylsulphobétaines, les sulphobétaines et les phosphobétaines.

- [0358] A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les composés classés dans le CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary & Handbook, 15<sup>ème</sup> édition, 2014, sous les noms cocobétaine, laurylbétaine, cetylbtaine, coco/oleamidopropylbétaine, cocamidopropylbétaine, palmitamidopropylbétaine, stéaramidopropylbétaine, cocamidoéthylbétaine, cocamidoéthylbétaine, cocamidopropylbétaine, palmitamidopropylbétaine, stéaramidopropylbétaine, cocamidoéthylbétaine, cocamidoéthylbétaine, cocamidoéthylbétaine, cocamidoéthylbétaine l'oléamidopropylhydroxysultaine, la cocohydroxysultaine, la laurylhydroxysultaine et la cocosultaine, seules ou en mélanges.
- [0359] Le tensioactif amphotère de type bétaine est de préférence une alkylbétaine et une alkylamidoalkylbétaine, en particulier la cocobétaine et la cocamidopropylbétaine.
- [0360] Parmi les dérivés amidoaminecarboxylés, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination Miranol, tels que décrits dans les brevets U.S. Nos. 2,528,378 et 2,781,354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3<sup>ème</sup> édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates, avec les structures respectives :
- [0361]  $R_1\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{CH}_2\text{COO}^-) \text{M}^+ \text{X}^-$  (B1)
- [0362] Où :R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>1</sub>-COOH présent dans l'huile de coco hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,
- [0363] R<sub>2</sub> désigne un groupe bêta-hydroxyéthyle,
- [0364] R<sub>3</sub> désigne un groupe carboxyméthyle,
- [0365] M<sup>+</sup> désigne un ion cationique dérivé de métaux alcalins tels que l'ion sodium ; l'ion ammonium ou un ion dérivé d'une amine organique ;
- [0366] X<sup>-</sup> désigne un ion anionique organique ou inorganique tel que les halogénures, les acétates, les phosphates, les nitrates, les sulfates d'alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), les sulfonates d'aryle alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- ou aryle alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), en particulier le méthylsulfate et l'éthylsulfate, ou bien M<sup>+</sup> et X<sup>-</sup> ne sont pas présents ;
- [0367]  $R_1'\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{B})(\text{C})$  (B2)
- [0368] Où :
- [0369] R<sub>1</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>1</sub>'-COOH présent dans l'huile de coco ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, tel qu'un radical alkyle en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, en C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, ou un radical insaturé en C<sub>17</sub>,
- [0370] B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX',
- [0371] C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', avec z=1 ou 2,
- [0372] X' désigne un groupe -CH<sub>2</sub>-COOH, -CH<sub>2</sub>-COOZ', -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOZ' ou un atome d'hydrogène et
- [0373] Y' désigne un radical -COOH, -COOZ', -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>Z', -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H ou

un radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3-\text{Z}'$ ,

[0374] Z' représente un ion d'un métal alcalin ou alcalino-terreux tel qu'un ion sodium, un ion dérivé d'une amine organique ou un ion ammonium ;

[0375] et

[0376]  $\text{R}_{\text{a}''}-\text{NH}-\text{CH}(\text{Y}'')-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{n'}-\text{N}(\text{Rd})(\text{Re})$  (B'2)

[0377] Où :

[0378] Y'' désigne  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OZ}''$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3\text{H}$  or  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{SO}_3-\text{Z}''$ , où Z'' désigne un ion cationique dérivé de métal alcalin ou de métaux alcalino-terreux tel qu'un ion sodium, un ion dérivé d'une amine organique ou un ion ammonium ;

[0379] Rd et Re désignent un radical alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ;

[0380]  $\text{R}_{\text{a}''}$  désigne un groupe alkyle ou alkényle en  $\text{C}_{10}-\text{C}_{30}$  d'un acide et

[0381] n et n' désignent indépendamment un nombre entier de 1 à 3.

[0382] Il est préférable que le tensioactif amphotère de formule B1 et B2 soit choisi parmi les amphomonoacétates d'alkyle en  $(\text{C}_8-\text{C}_{24})$ -, amphodiacétates d'alkyle en  $(\text{C}_8-\text{C}_{24})$ -, les amphomonopropionates d'alkyle  $(\text{C}_8-\text{C}_{24})$  et les amphodipropionates d'alkyle en  $(\text{C}_8-\text{C}_{24})$ .

[0383] Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5e édition, 1993, sous les noms de Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphopropionate, Disodium Caprylamphodipropionate acid et Disodium Caprylamphodipropionate acid,

[0384] A titre d'exemple, on peut citer le cacaomphodiacétate commercialisé sous la dénomination commerciale Miranol® C2M concentrate par la société Rhodia Chimie.

[0385] Parmi les composés de formule (B'2), on peut citer le diéthylaminopropyl cacaospartamide (CTFA) commercialisé par la société CHIMEX sous la dénomination CHIMEXANE HB.

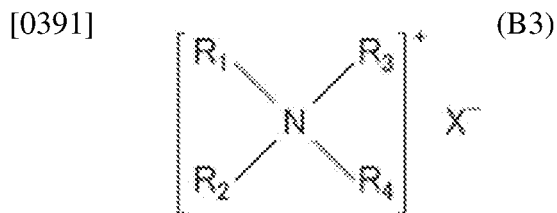
[0386] (Tensioactifs cationiques)

[0387] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un tensioactif cationique. Deux ou plusieurs tensioactifs cationiques peuvent être utilisés en combinaison.

[0388] Le tensioactif cationique peut être choisi dans le groupe constitué par les sels d'amine grasse éventuellement polyoxyalkylénés, primaires, secondaires ou tertiaires, les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

[0389] Des exemples de sels d'ammonium quaternaire qui peuvent être mentionnés comprennent, notamment :

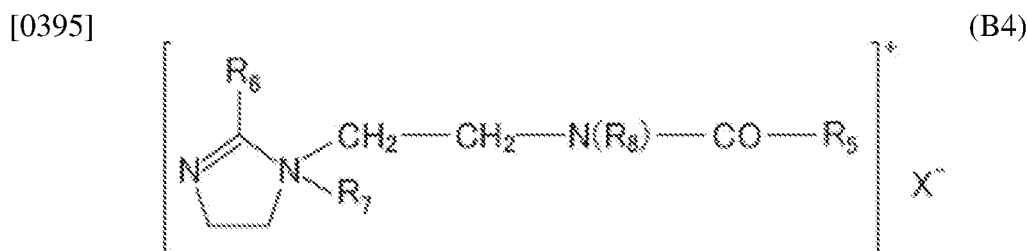
[0390] ceux de formule générale (B3) ci-dessous :



[0392] où

[0393]  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des radicaux aliphatiques linéaires et ramifiés, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et, éventuellement, comprenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes. Les radicaux aliphatiques peuvent être choisis, par exemple, à partir d'alkyles, d'alkoxy, de polyoxyalkylène en  $C_2$ - $C_6$ , d'alkylamide, d'alkylamido en ( $C_{12}$  -  $C_{22}$ ) alkyle en ( $C_2$ - $C_6$ ), d'alkylacétate en ( $C_{12}$ - $C_{22}$ ) et de radicaux hydroxyalkyle et de radicaux aromatiques tels que l'aryle et l'alkylaryle ; et  $X^-$  est choisi à partir d'halogénures, de phosphates, d'acétates, de lactates, de sulfates d'alkyle en ( $C_2$ - $C_6$ ) et de sulfonates d'alkyle- ou d'alkylaryle-;

[0394] les sels d'ammonium quaternaire d'imidazoline, par exemple, ceux de formule (B4) ci-dessous :



[0396] où:

[0397]  $R_5$  est choisi à partir de radicaux alkényle et alkyle comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple, des dérivés d'acides gras de suif ou de noix de coco ;

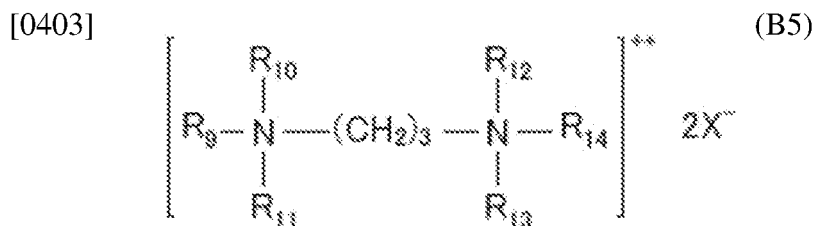
[0398]  $R_6$  est choisi à partir d'hydrogène, de radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , et de radicaux alkényle et alkyle comprenant de 8 à 30 atomes de carbone ;

[0399]  $R_7$  est choisi à partir de radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;

[0400]  $R_8$  est choisi à partir d'hydrogène et de radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;

[0401]  $X^-$  est choisi à partir d'halogénures, de phosphates, d'acétates, de lactates, de sulfates d'alkyle, de sulfonates d'alkyle et de sulfonates d'alkylaryle. Dans un mode de réalisation,  $R_5$  et  $R_6$  sont, par exemple, un mélange de radicaux choisis parmi les radicaux alkényle et alkyle, comprenant de 12 à 21 atomes de carbone, tels que les dérivés d'acides gras du suif,  $R_7$  est méthylique et  $R_8$  est de l'hydrogène. Des exemples de tels produits comprennent, notamment, le Quaternium-27 (CTFA 1997) et le Quaternium-83 (CTFA 1997), qui sont commercialisés sous les dénominations « Rewoquat® » W75, W90, W75PG et W75HPG par la société Witco ;

[0402] les sels d'ammonium di ou tri quaternaire de formule (B5) :



[0404] où:

[0405]  $R_9$  est choisi à partir de radicaux aliphatiques comportant de 16 à 30 atomes de carbone ;

[0406]  $R_{10}$  est choisi à partir d'hydrogène ou de radicaux alkyle, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe  $-(CH_2)_3 (R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})N^+X^-$  ;

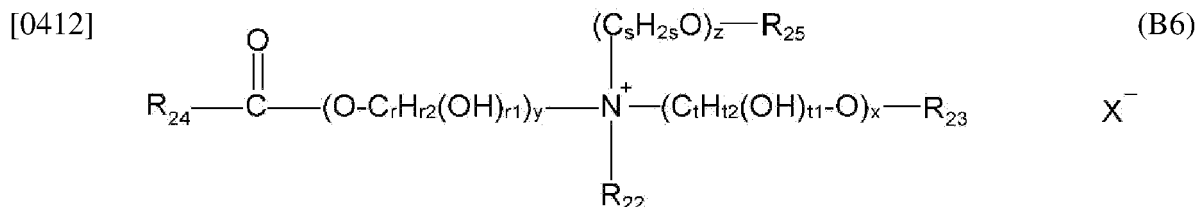
[0407]  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{16a}$ ,  $R_{17a}$ , et  $R_{18a}$  qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis à partir de radicaux hydrogène et alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et

[0408]  $X^-$  est choisi parmi les halogénures, les acétates, les phosphates, les nitrates, les sulfates d'éthyle et les sulfates de méthyle.

[0409] Un exemple d'un tel sel d'ammonium diquaternaire est le FINQUAT CT-P de FINETEX (Quaternium-89) ou FINQUAT CT (Quaternium-75)

[0410] et

[0411] les sels d'ammonium quaternaire comportant au moins une fonction ester, tels que ceux de formule (B6) ci-après :



[0413] où:

[0414]  $R_{22}$  est choisi à partir de radicaux alkyle en  $C_1-C_6$  et de radicaux hydroxyalkyle et dihydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ;

[0415]  $R_{23}$  est choisi à partir :

[0416] du radical ci-dessous :

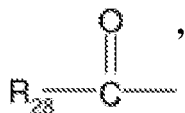


[0418] de radicaux hydrocarbonés en  $C_1-C_{22}$  linéaires et ramifiés, saturés et non saturés,  $R_{27}$ , et d'hydrogène,

[0419]  $R_{25}$  est choisi à partir :

[0420] du radical ci-dessous :

[0421]



[0422]

de radicaux hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaires et ramifiés, saturés et non saturés en R<sub>29</sub> et d'hydrogène,

[0423]

R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub>, et R<sub>28</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis à partir de radicaux hydrocarbonés linéaires et ramifiés, saturés et non saturés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub> ;

[0424]

r, s et t, identiques ou différents, sont choisis parmi les nombres entiers allant de 2 à 6 ;

[0425]

r<sub>1</sub> et t<sub>1</sub>, qui peuvent être chacun identiques ou différents, valent 0 ou 1, et r<sub>2</sub>+r<sub>1</sub>=2r et t<sub>1</sub>+2t=2t ;

[0426]

y est choisi parmi les nombres entiers allant de 1 à 10 ;

[0427]

x et z, identiques ou différents, sont choisis parmi des nombres entiers allant de 0 à 10 ;

[0428]

X<sup>-</sup> est choisi à partir d'anions simples et complexes, organiques et inorganiques, sous réserve que la somme de x+y+z soit comprise entre 1 et 15, que lorsque x est égal à 0, R<sub>23</sub> indique R<sub>27</sub>, et que lorsque z est égal à 0, R<sub>25</sub> indique R<sub>29</sub>. R<sub>22</sub> peut être choisi à partir de radicaux alkyle linéaires et ramifiés. Dans un mode de réalisation, R<sub>22</sub> est choisi à partir de radicaux alkyle linéaires. Dans un autre mode de réalisation, R<sub>22</sub> est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, hydroxyéthyle et dihydroxypropyle, par exemple, les radicaux méthyle et éthyle. Dans un mode de réalisation, la somme x+y+z va de 1 à 10. Lorsque R<sub>23</sub> est le radical hydrocarboné R<sub>27</sub>, il peut être long et comporte de 12 à 22 atomes de carbone ou court et comporter de 1 à 3 atomes de carbone.

[0429]

When R<sub>25</sub> is a hydrocarbon-based radical R<sub>29</sub>, it may include, for example, from 1 to 3 carbon atoms. Lorsque R<sub>25</sub> est le radical hydrocarboné R<sub>29</sub>, il peut comporter, par exemple, de 1 à 3 atomes de carbone. A titre d'exemple non exhaustif, dans un mode de réalisation, R<sub>24</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>28</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis à partir de radicaux hydrocarbonés en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub> linéaires et ramifiés, saturés et non saturés, par exemple, à partir de radicaux linéaires et ramifiés, saturés et insaturés alkyle et alkényle en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>. Dans un autre mode de réalisation, x et z, qui peuvent être identiques ou différents, valent 0 ou 1. Dans un mode de réalisation, y est égal à 1. Dans un autre mode de réalisation, r, s et t, qui peuvent être identiques ou différents, sont égaux à 2 ou 3, par exemple, égaux à 2. L'anion X<sup>-</sup> peut être choisi à partir, par exemple, d'halogénures, tels que le chlorure, le bromure et l'iodure et de sulfates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tel que le sulfate de méthyle. Cependant, le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'un acide organique, tel que l'acétate et le lactate, et tout autre anion compatible avec l'ammonium comportant une fonction ester, sont d'autres exemples non limitatifs d'anions pouvant être utilisé selon la

présente invention. Dans un mode de réalisation, l'anion  $X^-$  est choisi à partir de chlorure et de sulfate de méthyle.

[0430] Dans un autre mode de réalisation, les sels d'ammonium de formule (B6) peuvent être utilisés, dans laquelle :

[0431]  $R_{22}$  est choisi à partir de radicaux méthyle et éthyle,

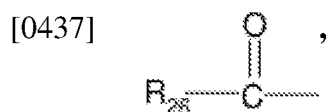
[0432]  $x$  et  $y$  sont égaux à 1 ;

[0433]  $z$  est égal à 0 ou 1 ;

[0434]  $r$ ,  $s$  et  $t$  sont égaux à 2 ;

[0435]  $R_{23}$  est choisi à partir :

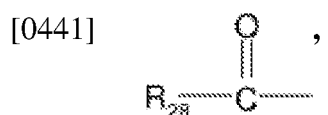
[0436] du radical ci-dessous :



[0438] méthyle, éthyle, et radicaux hydrocarbonés en  $C_{14}$ - $C_{22}$  et hydrogène ;

[0439]  $R_{25}$  est choisi à partir :

[0440] du radical ci-dessous :



[0442] et hydrogène;

[0443]  $R_{24}$ ,  $R_{26}$  et  $R_{28}$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis à partir de radicaux hydrocarbonés en  $C_{13}$ - $C_{17}$  linéaires et ramifiés, saturés et non saturés, par exemple, à partir de radicaux linéaires et ramifiés, saturés et insaturés alkyle et alkényle en  $C_{13}$ - $C_{17}$  .

[0444] Dans un mode de réalisation, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

[0445] Parmi les exemples non limitatifs de composés de formule (B6) qui peuvent être mentionnés figurent les sels, par exemple, le chlorure et le sulfate de méthyle, de diacyloxyéthyl-diméthylammonium, de diacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthyl-méthylammonium, de triacyloxyéthyl-méthylammonium, de monoacyloxyéthyl-hydroxyéthyl-diméthyl-ammonium et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation, les radicaux acyles peuvent comprendre de 14 à 18 atomes de carbone, et peuvent être issus, par exemple, d'une huile végétale comme, par exemple, l'huile de palme et l'huile de tournesol. Lorsque le composé comprend plusieurs radicaux acyles, ces radicaux peuvent être identiques ou différents.

[0446] Ces produits peuvent être obtenus, par exemple, par estérification directe de triéthanolamine, triisopropanolamine, alkyldiéthanolamine ou alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénée sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification peut être suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation choisi

parmi les halogénures d'alkyle, par exemple, les halogénures de méthyle et d'éthyle ; les sulfates de dialkyle, par exemple, les sulfates de diméthyle et de diéthyle ; le méthanesulfonate de méthyle ; le para-toluènesulfonate de méthyle ; la chlorhydrine de glycol et la chlorhydrine de glycérol.

- [0447] De tels composés sont, par exemple, commercialisés sous les dénominations Dehyquart® par la société Cognis, Stepanquat® par la société Stepan, Noxamium® par la société Ceca, et « Rewoquat® WE 18 » par la société Rewo-Goldschmidt.
- [0448] Parmi d'autres exemples non limitatifs de sels d'ammonium qui peuvent être utilisés dans les compositions selon la présente invention, on peut citer les sels d'ammonium comprenant au moins une fonction ester décrite dans les Brevets U.S. Nos. 4,874,554 et 4,137,180.
- [0449] Les sels d'ammonium quaternaire mentionnés ci-dessus utilisables dans la composition selon la présente invention comprennent, notamment, ceux répondant à la formule (I), par exemple, les chlorures de tétraalkylammonium tels que les chlorures de dialkyldiméthylammonium et d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le radical alkyle comprend environ 12 à 22 atomes de carbone, tels que le chlorure de béhényltriméthylammonium, distéaryldiméthylammonium, cétyltriméthylammonium et benzyl-diméthylstéarylammonium ; le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium et le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl(myristylacétate)ammonium, commercialisé sous la dénomination « Ceraphyl® 70 » par la société Van Dyk.
- [0450] Selon un mode de réalisation, le tensioactif cationique utilisable dans la composition selon la présente invention est choisi parmi le chlorure de béhényltriméthylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le Quaternium-83, le Quaternium-87, le Quaternium-22, le chlorure de béhénylamidopropyl-2,3-dihydroxypropyldiméthylammonium, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium et la stéaramidopropyldiméthylamine.
- [0451] (Tensioactifs non ioniques)
- [0452] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un tensioactif non ionique. Deux tensioactifs non ioniques ou plus peuvent être utilisés en combinaison.
- [0453] Les tensioactifs non ioniques sont des composés bien connus en eux-mêmes (voir, par exemple, « Handbook of Surfactants » de M. R. Porter, Blackie & Son (Glasgow et Londres), 1991, p. 116-178). Ainsi, ils peuvent être choisis à partir d'alcools, d'alpha-diols, d'alkylphénols et d'esters d'acides gras, ces composés étant éthoxylés, propoxylés ou glycérolés et ayant au moins une chaîne grasse comprenant, par exemple, de 8 à 30 atomes de carbone, il est possible que le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène varie de 2 à 50, et pour le nombre de glycérol de 1 à 30. On peut également mentionner les dérivés du maltose. On peut

également citer à titre non limitatif les copolymères d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène ; les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène avec des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés comprenant, par exemple, de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les amides gras polyglycérolés comprenant, par exemple, de 1,5 à 5 groupes glycérol, tels que de 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras éthoxylés de sorbitan comprenant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les huiles éthoxylées d'origine végétale ; les esters d'acides gras de saccharose ; les esters d'acides gras de polyéthylène glycol ; les mono ou diesters d'acides gras polyéthoxylés de glycérol (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) alkylpolyglycosides ; les dérivés de N- (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) alkylglucamine ; les oxydes d'amine tels que les oxydes d'alkylamine en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> ou les oxydes de N- (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) acylamino-propylmorpholine ; les tensioactifs siliconés et leurs mélanges.

- [0454] Les tensioactifs non ioniques peuvent être choisis de préférence parmi les tensioactifs non ioniques monoalkylés, polyalkylés, monoglycérolés ou polyglycérolés. Les motifs alkylés sont plus particulièrement des motifs éthylés ou propylés, ou une combinaison de ceux-ci, et sont de préférence des motifs éthylés.
- [0455] A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques monoalkylés ou polyalkylés, on peut citer :
- [0456] les alkylphénols monoalkylés ou polyalkylés en (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>),
- [0457] les alcools saturés ou non saturés, linéaires ou ramifiés, monoalkylés ou polyalkylés en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> ,
- [0458] les amides saturés ou non saturés, linéaires ou ramifiés, monoalkylés ou polyalkylés en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
- [0459] les esters d'acides en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> saturés ou non saturés, linéaires ou ramifiés, et de monoalkyléglycols ou polyalkyléglycols,
- [0460] les esters monoalkylés ou polyalkylés d'acides en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> saturés ou non saturés, linéaires ou ramifiés et de sorbitol,
- [0461] les huiles végétales saturées ou insaturées, monoalkylées ou polyalkylées,
- [0462] les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges.
- [0463] Les tensioactifs contiennent de préférence un nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène compris entre 1 et 100 et mieux encore entre 2 et 50. Selon l'un des modes de réalisation de la présente invention, les tensioactifs non ioniques polyalkylés sont choisis parmi l'alcool gras polyoxyéthylé (éther de polyéthylène glycol d'alcool gras) et l'ester gras polyoxyéthylé (ester de polyéthylène glycol d'acide gras).
- [0464] Parmi les exemples d'alcool gras saturé polyoxyéthylé (ou d'alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> ) qui

peuvent être mentionnés figurent les adduits d'oxyde d'éthylène avec de l'alcool laurique, en particulier ceux contenant de 5 à 50 unités d'oxyéthylène et plus particulièrement ceux contenant de 7 à 12 unités d'oxyéthylène (désignations CTFA Laureth-7 à Laureth-50) ; les adduits d'oxyde d'éthylène avec de l'alcool béhénylique, en particulier ceux contenant de 9 à 50 unités d'oxyéthylène (désignations CTFA Béhéneth-9 à Béhéneth-50) ; les adduits d'oxyde d'éthylène avec de l'alcool cétarique (mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique), en particulier ceux contenant de 10 à 50 unités d'oxyéthylène (désignations CTFA Cétéareth-10 à Cétéareth-50) ; les adduits d'oxyde d'éthylène avec de l'alcool cétylique, en particulier ceux contenant de 10 à 50 unités d'oxyéthylène (désignations CTFA Céteth-10 à Céteth-50) ; les adduits d'oxyde d'éthylène avec de l'alcool stéarylique, en particulier ceux contenant de 10 à 50 unités d'oxyéthylène (désignations CTFA Stéareth-10 à Stéareth-20) ; les adduits d'oxyde d'éthylène avec de l'alcool isostéarylique, en particulier ceux contenant de 10 à 50 unités d'oxyéthylène (désignations CTFA Isostéareth-10 à Isostéareth-50) et leurs mélanges.

[0465] Parmi les exemples d'alcools gras insaturés polyoxyéthylénés (ou d'alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>) qui peuvent être mentionnés figurent les adduits d'oxyde d'éthylène avec de l'alcool oléylique, en particulier ceux contenant de 2 à 50 unités d'oxyéthylène et plus particulièrement ceux contenant de 10 à 40 unités d'oxyéthylène (désignations CTFA Oleth-10 à Oleth-40) et leurs mélanges.

[0466] À titre d'exemples de tensioactifs monoglycérólés ou polyglycérólés, on utilisera de préférence des alcools monoglycérólés ou polyglycérólés en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>.

[0467] En particulier les alcools monoglycérólés ou polyglycérólés en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> correspondant à la formule suivante :

[0468] RO-[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>OH)-O]<sub>m</sub>-H ou RO-[CH(CH<sub>2</sub>OH)-CH<sub>2</sub>O]<sub>m</sub>-H

[0469] dans laquelle R représente un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> et de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> et m représente un nombre entre 1 et 30 et de préférence entre 1.5 et 10.

[0470] A titre d'exemples de composés convenant dans le cadre de la présente invention, on peut citer l'alcool laurylique contenant 4 moles de glycérol (nom INCI : Polyglyceryl-4 Lauryl Ether), alcool laurylique contenant 1,5 mole de glycérol, alcool oléylique contenant 4 moles de glycérol (nom INCI : Polyglyceryl-4 Oleyl Ether), alcool oléylique contenant 2 moles de glycérol (nom INCI : Polyglycéryl-2 Oleyl Ether), l'alcool cétéarylique contenant 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique contenant 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique contenant 6 moles de glycérol et l'octadécanol contenant 6 moles de glycérol.

[0471] L'alcool peut représenter un mélange d'alcools de la même manière que la valeur de m représente une valeur statistique, ce qui signifie que, dans un produit commercial,

plusieurs espèces d'alcools gras polyglycérolés peuvent coexister sous forme de mélange.

- [0472] Parmi les alcools monoglycérolés ou polyglycérolés, il est préférable d'utiliser un alcool C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> contenant 1 mole de glycérol, un alcool C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> contenant 1 mole de glycérol et un alcool C<sub>12</sub> contenant 1.5 moles de glycérol.
- [0473] Les esters gras monoglycérolés ou polyglycérolés en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> peuvent correspondre à la formule suivante :
- [0474]  $R'O-[CH_2-CH(CH_2OR''')-O]_m-R''$  ou  $R'O-[CH(CH_2OR''')-CH_2O]_m-R''$
- [0475] dans laquelle chacun de R', R'' et R''' représente indépendamment un atome d'hydrogène, ou un radical-CO-alkényle ou alkénile-CO en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> linéaire ou ramifié et mieux encore en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, sous réserve qu'au moins un des radicaux R', R'' et R''' ne soit pas un atome d'hydrogène, et que m soit un nombre compris entre 1 et 30 et de préférence entre 1,5 et 10.
- [0476] A titre d'exemples d'esters gras polyoxyéthylénés, on peut citer les adduits d'oxyde d'éthylène avec des esters d'acide laurique, palmitique, stéarique ou béhénique, et leurs mélanges, notamment ceux contenant de 9 à 100 motifs oxyéthylénés, tels que le Laurate PEG-9 à PEG-50 (noms CTFA : PEG-9 laurate à PEG-50 laurate) ; Palmitate PEG-9 à PEG-50 (noms CTFA : PEG-9 palmitate à PEG-50 palmitate) ; PEG-9 à PEG-50 stéarate (noms CTFA :
- [0477] PEG-9 stéarate à PEG-50 stéarate) ; PEG-9 à PEG-50 palmitostéarate; PEG-9 à PEG-50 béhénate (noms CTFA
- [0478] PEG-9 béhénate à PEG-50 béhénate) ; monostéarate de polyéthylène glycol 100 EO (nom CTFA : PEG-100 stéarate) et leurs mélanges.
- [0479] Selon l'un des modes de réalisation de la présente invention, le tensioactif non ionique peut être choisi parmi les esters de polyols avec des acides gras à chaîne saturée ou insaturée contenant, par exemple, de 8 à 24 atomes de carbone, de préférence 12 à 22 atomes de carbone, et des dérivés polyoxyalkylénés de ces derniers, contenant de préférence de 10 à 200, et mieux encore de 10 à 100 unités d'oxyalkylène, tels que les esters de glycéryle d'un acide gras ou d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, et leurs dérivés polyoxyalkylénés, contenant de préférence de 10 à 200, et mieux encore de 10 à 100 unités oxyalkylène ; des esters de sorbitol d'un ou plusieurs de acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, et leurs dérivés polyoxyalkylénés, contenant de préférence de 10 à 200, et mieux encore de 10 à 100 unités oxyalkylène ; des esters de sucre (sucrose, maltose, glucose, fructose et/ou alkylglycose) d'un acide gras ou d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> et leurs dérivés polyoxyalkylénés, contenant de préférence de 10 à 200, mieux encore de 10 à 100 unités oxyalkylène ; des éthers d'alcools gras d'un alcool ou d'alcools gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> et leurs mélanges.

- [0480] A titre d'esters de glycéryle d'acides gras, le stéarate de glycéryle (mono-, di- et/ou tristéarate de glycéryle) (nom CTFA : glyceryl stéarate), laurate de glycéryle ou ricinoléate de glycéryle et leurs mélanges peuvent être cités, et comme dérivés polyoxyalkylés de ces derniers, des mono-, di- ou triester d'acides gras avec un glycérol polyoxyalkyléné (mono-, di- ou triester d'acides gras avec un éther de glycol polyalkyléné de glycérol), de préférence du stéarate de glycérylepolyoxyéthyléné (mono-, di- et tristéarate, tel que PEG-20 stéarate de glycéryle (mono-, di- et/ou tristéarate) tels que le PEG-7 cocoate de glycéryle.
- [0481] Des mélanges de ces tensioactifs, tels que, par exemple, le produit contenant du stéarate de glycéryle et du stéarate de PEG-100, commercialisé sous la dénomination ARLACEL 165 par Uniqema, et le produit contenant du stéarate de glycéryle (mono- et distéarate de glycéryle) et du stéarate de potassium commercialisé sous la dénomination TEGIN par Goldschmidt (dénomination CTFA : . glyceryl stéarate SE), peut également être utilisé.
- [0482] Les esters de sorbitol d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> et leurs dérivés polyoxyalkylénés peuvent être choisis parmi le palmitate de sorbitane, l'isostéarate de sorbitane, le trioléate de sorbitane, le sesquioléate de sorbitane et les esters d'acides gras et de sorbitane alkoxylé contenant, par exemple, de 20 à 100 OE, tel que le monostéarate de sorbitane (Nom CTFA: sorbitan stéarate), commercialisé par la société ICI sous le nom Span 60, le monopalmitate de sorbitane (Désignation CTFA: sorbitan palmitate), commercialisé par la société ICI sous le nom Span 40, le tristéarate de sorbitane 20 EO (Désignation CTFA: polysorbate 65), commercialisé par la société ICI sous le nom Tween 65, le trioléate de sorbitane polyéthyléné (polysorbate 85), ou les produits commercialisés sous les noms commerciaux Tween 20 (polysorbate 20) ou Tween 60 par Uniqema.
- [0483] A titre d'esters d'acides gras et de glucose ou d'alkylglucose, le palmitate de glucose, les sesquistéarates d'alkylglucose tels que le sesquistéarate de méthylglucose, les palmitates d'alkylglucose tels que le méthylglucose ou le palmitate d'éthylglucose, les esters gras de méthylglucoside, le diester de méthylglucoside et d'acide oléique (nom CTFA : Dioléate de méthyl glucose), l'ester mixte de méthylglucoside et le mélange acide oléique/acide hydroxystéarique (nom CTFA : Dioléate/hydroxystéarate de méthyle glucose), l'ester de méthylglucoside et d'acide isostéarique (nom CTFA : Isostéarate de méthyle glucose), l'ester de méthylglucoside et d'acide laurique (nom CTFA : Laurate de méthyl glucose), le mélange de monoester et diester de méthylglucoside et d'acide isostéarique (nom CTFA : Sesqui-isostéarate de méthyle glucose), le mélange de monoester et de diester de méthylglucoside et d'acide stéarique (nom CTFA : sesquistéarate de méthyle glucose) et notamment le produit commercialisé sous la dénomination Glucate SS par la société AMERCHOL et leurs mélanges.

- [0484] A titre d'éthers éthoxylés d'acides gras et de glucose ou d'alkylglucose, les éthers éthoxylés d'acides gras et de méthylglucose, et en particulier l'éther de polyéthylène glycol du diester de méthylglucose et d'acide stéarique avec environ 20 moles d'oxyde d'éthylène (nom CTFA : PEG-20 distéarate de méthyl glucose) tel que le produit commercialisé sous la dénomination Glucam E-20 distéarate par la société AMERCHOL, l'éther de polyéthylène glycol du mélange de monoester et de diester de méthyl-glucose et d'acide stéarique avec environ 20 moles d'oxyde d'éthylène (Nom CTFA : PEG-20 sesquistéarate de méthyl glucose) et notamment le produit commercialisé sous la dénomination Glucamate SSE-20 par la société AMERCHOL et celui commercialisé sous la dénomination Grillocose PSE-20 par la société GOLDSCHMIDT et leurs mélanges peuvent être cités à titre d'exemple.
- [0485] Comme esters de saccharose, on peut citer, par exemple, le palmito-stéarate de saccharose, le stéarate de saccharose et le monolaurate de saccharose.
- [0486] Comme éthers de sucre, on peut utiliser les alkylpolyglucosides, et, par exemple, le décylglucoside tel que le produit commercialisé sous le nom MYDOL 10 par Kao Chemicals, le produit commercialisé sous le nom PLANTAREN 2000 par Henkel, et le produit commercialisé sous le nom ORAMIX NS 10 par Seppic, le caprylyl/capryl glucoside tel que le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX CG 110 par Seppic ou sous la dénomination LUTENSOL GD 70 par BASF, le laurylglucoside tel que les produits commercialisés sous les dénominations PLANTAREN 1200 N et PLANTACARE 1200 par Henkel, le coco-glucoside tel que le produit commercialisé sous le nom PLANTACARE 818/UP par Henkel, le cétostéaryl glucoside éventuellement mélangé à de l'alcool cétostéarylique, commercialisé, par exemple, sous le nom MONTANOV 68 par Seppic, sous le nom TEGO-CARE CG90 par Goldschmidt et sous le nom EMULGADE KE3302 par Henkel, l'arachidyl glucoside, par exemple, sous la forme du mélange d'alcools arachidylique et béhénylique et l'arachidyl glucoside commercialisé sous la dénomination MONTANOV 202 par Seppic, le co-coylethylglucoside, par exemple, sous forme de mélange (35/65) avec les alcools cétylique et stéarylique, commercialisé sous la dénomination MONTANOV 82 par Seppic, et leurs mélanges peuvent notamment être cités.
- [0487] On peut également citer les mélanges de glycérides d'huiles végétales alcoylées tels que les mélanges de glycérides éthoxylés (200 OE) de palme et de coprah (7 OE).
- [0488] Le tensioactif non ionique selon la présente invention contient, de préférence, une chaîne alkényle ou acyle ramifiée en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, notamment un groupe oléyle ou isostéaryle. Mieux encore, le tensioactif non ionique selon la présente invention est le triisostéarate de glycéryle PEG-20.
- [0489] Selon l'un des modes de réalisation de la présente invention, le tensioactif non ionique peut être choisi parmi les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de

propylène, notamment les copolymères de formule suivante :

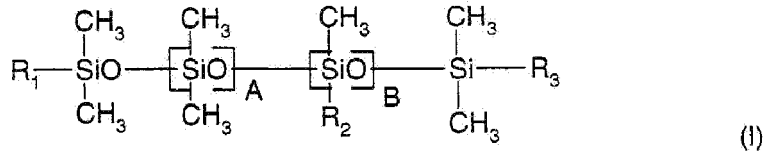
[0490]  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$

[0491] dans laquelle a, b et c sont des nombres entiers tels que a+c va de 2 à 100 et b va de 14 à 60, et leurs mélanges.

[0492] Selon l'un des modes de réalisation de la présente invention, le tensioactif non ionique peut être choisi parmi les tensioactifs siliconés. On peut citer à titre non limitatif ceux divulgués dans les documents US-A-5364633 et US-A-5411744.

[0493] Le tensioactif siliconé peut être de préférence un composé de formule (I) :

[0494]



[0495] Où :

[0496]  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , et  $\text{R}_3$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  ou un radical  $-(\text{CH}_2)_x-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_z-\text{OR}_4$ , au moins un radical  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , ou  $\text{R}_3$  n'étant pas un radical alkyle ;  $\text{R}_4$  étant un hydrogène, un radical alkyle ou un radical acyle ;

[0497] A est un nombre entier compris entre 0 et 200 ;

[0498] B est un nombre entier compris entre 0 et 50 ; sous réserve que A et B ne soient pas simultanément égaux à zéro ;

[0499] x est un nombre entier compris entre 1 et 6 ;

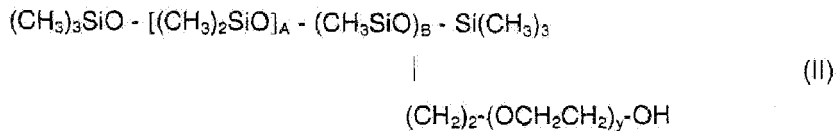
[0500] y est un nombre entier compris entre 1 et 30 et

[0501] z est un entier compris entre 0 et 5.

[0502] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, dans le composé de formule (I), le radical alkyle est un radical méthyle, x est un entier compris entre 2 et 6 et y est un entier compris entre 4 et 30.

[0503] A titre d'exemples de tensioactifs siliconés de formule (I), on peut citer les composés de formule (II) :

[0504]



[0505] dans laquelle A est un entier compris entre 20 et 105, B est un entier compris entre 2 et 10 et y est un entier compris entre 10 et 20.

[0506] A titre d'exemples de tensioactifs siliconés de formule (I), on peut également citer les composés de formule (III) :

[0507]  $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-(\text{CH}_2)_3-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_A-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$  (III)

- [0508] dans laquelle A' et y sont des nombres entiers compris entre 10 et 20.
- [0509] Les composés de la présente invention qui peuvent être utilisés sont ceux commercialisés par la société Dow Corning sous les noms DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 et Q4-3667. Les composés DC 5329, DC 7439-146 et DC 2-5695 sont des composés de formule (II) dans laquelle, respectivement, A égale 22, B égale 2 et y égale 12 ; A égale 103, B égale 10 et y égale 12 ; A égale 27, B égale 3 et y égale 12.
- [0510] Le composé Q4-3667 est un composé de formule (III) dans laquelle A égale 15 et y égale 13.
- [0511] Il est préférable que le tensioactif (b) soit choisi parmi les tensioactifs non ioniques.
- [0512] Il est mieux encore que le tensioactif (b) soit choisi parmi les esters d'acide gras polyglycérylique.
- [0513] L'ester d'acide gras polyglycérylique peut avoir une fraction polyglycérol dérivée de 2 à 10 glycérols, de préférence de 2 à 8 glycérols, et mieux encore de 2 à 6 glycérols. En d'autres termes, l'ester d'acide gras polyglycéryle peut comprendre de 2 à 10 motifs polyglycéryle, de préférence 2 à 8 motifs polyglycéryle, et mieux encore de 2 à 6 motifs polyglycéryle. Si tout l'ester d'acide gras polyglycéryle a une chaîne polyglycéryle plus courte (par exemple, moins de 10 unités polyglycéryle, de préférence moins de 8 unités polyglycéryle, et mieux encore moins de 6 unités polyglycéryle), la stabilité de la composition selon la présente invention peut être améliorée.
- [0514] L'ester d'acide gras polyglycérylique peut être choisi parmi les mono, di et tri esters d'acide gras linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, de préférence saturés, comportant de 4 à 32 atomes de carbone, de préférence de 8 à 26 atomes de carbone, et mieux encore de 10 à 20 atomes de carbone, tels que l'acide laurique, l'acide oléique, l'acide stéarique, l'acide isostéarique, l'acide caprique, l'acide caprylique et l'acide myristique.
- [0515] Il est préférable que le tensioactif (b) soit choisi parmi les monoesters d'acides gras saturés ou insaturés de polyglycéryle.
- [0516] L'ester d'acide gras polyglycérylique peut avoir une valeur HLB (Équilibre hydrophile/lipophile) de 4,0 à 16,0, de préférence de 4,5 à 15,5, et mieux encore de 5,0 à 15,0. Le terme HLB (« équilibre hydrophile-lipophile ») est bien connu de l'homme du métier et traduit le rapport entre la partie hydrophile et la partie lipophile dans la molécule. Si deux ou plusieurs esters d'acides gras de polyglycéryle sont utilisés, la valeur HLB est déterminée par la moyenne pondérée des valeurs HLB de tous les esters d'acides gras de polyglycéryle.
- [0517] L'ester d'acide gras polyglycérylique peut être choisi dans le groupe constitué par le PG-2 stéarate (HLB : 5,0), PG-2 isostéarate (HLB : 5,5), PG-2 oléate (HLB : 6,5), PG-2 caprate (HLB : 9,5), PG-2 laurate (HLB : 8,5), PG-4 oléate (HLB : 8,8), PG-4 laurate (HLB : 10,4), PG-4 isostéarate (HLB : 8,2), PG-5 laurate (HLB : 15,8), PG-6

isostéarate (HLB : 10.8), PG-3 cocoate (HLB : 12,0), PG-3 caprate (HLB : 10.0), PG-4 caprylate (HLB : 14), PG-4 caprate (HLB : 14.0), PG-5 myristate (HLB : 15.4), PG-5 stéarate (HLB : 15,0), PG-5 oléate (HLB : 14,9), PG-6 caprylate (HLB : 14,6), PG-6 caprate (HLB : 13,1), PG-6 laurate (HLB : 14.5), et leurs mélanges.

- [0518] Il peut être préférable que le tensioactif (b) soit choisi dans le groupe constitué du PG-4 caprate (HLB : 14,0), PG-2 isostéarate (HLB : 5.5), et un mélange de ceux-ci.
- [0519] Il est préférable que la composition selon la présente invention comprenne au moins deux esters d'acide gras polyglycérique.
- [0520] Il est préférable que le (b) tensioactif soit choisi parmi
- [0521] au moins un premier ester d'acide gras polyglycérique ayant une valeur HLB de 4,0 à 8,0, de préférence de 4,5 à 8,0, et mieux encore de 5,0 à 8,0 ;
- [0522] au moins un second ester d'acide gras polyglycérique ayant une valeur HLB de 12,0 à 16,0, de préférence de 12,0 à 15,5, et mieux encore de 12,0 à 15,0 et
- [0523] un mélange de ceux-ci.
- [0524] La quantité du/des (b) tensioactif(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % en poids ou plus, de préférence de 0,01 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au total poids de la composition.
- [0525] La quantité du/des (b) tensioactif(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 20 % en poids ou moins, de préférence de 15 % en poids ou moins, et mieux encore de 10 % en poids ou moins, par rapport au total poids de la composition.
- [0526] La quantité du/des (b) tensioactif(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 15 % en poids, et mieux encore de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0527] [Eau]
- [0528] La composition selon la présente invention comprend (c) de l'eau.
- [0529] La quantité d'eau (c) peut être de 10 % en poids ou plus, de préférence de 30 % en poids ou plus, et mieux encore de 50 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0530] La quantité d'eau (c) peut être de 99 % en poids ou moins, de préférence de 97 % en poids ou moins, et mieux encore de 95 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0531] La quantité d'eau (c) peut être de 10 à 99 % en poids, de préférence de 30 à 97 % en poids, et mieux encore de 50 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0532] [pH]
- [0533] Le pH de la composition selon la présente invention peut être de 2,0 à 9,0, de préférence de 2,5 à 8,5, et mieux encore de 3,0 à 8,0.
- [0534] A un pH de 2,0 à 9,0, la particule (a) peut être très stable.

[0535] Le pH de la composition selon la présente invention peut être ajusté en ajoutant au moins un agent alcalin et/ou au moins un acide, autre que l'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci ou à base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de celle-ci à incorporer dans la particule (a). Le pH de la composition selon la présente invention peut également être ajusté en ajoutant au moins un agent tampon.

[0536] (Agent alcalin)

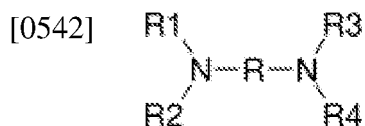
[0537] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un agent alcalin. Deux ou plusieurs agents alcalins peuvent être utilisés en combinaison. Par conséquent, un seul type d'agent alcalin ou une combinaison de différents types d'agents alcalins peut être utilisé(e).

[0538] L'agent alcalin peut être un agent alcalin inorganique. Il est préférable que l'agent alcalin inorganique soit choisi dans le groupe constitué par l'ammoniac ; les hydroxydes de métaux alcalins; les hydroxydes de métaux alcalino-terreux; les phosphates et monohydrogénophosphates de métaux alcalins tels que le phosphate de sodium ou le monohydrogénophosphate de sodium.

[0539] A titre d'exemples d'hydroxydes de métaux alcalins inorganiques, on peut citer la soude et la potasse. A titre d'exemples d'hydroxydes de métaux alcalino-terreux, on peut citer l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de magnésium. En tant qu'agent alcalin inorganique, l'hydroxyde de sodium est préférable.

[0540] L'agent alcalin peut être un agent alcalin organique. Il est préférable que l'agent alcalin organique soit choisi dans le groupe constitué par les monoamines et leurs dérivés ; les diamines et leurs dérivés ; les polyamines et leurs dérivés ; les acides aminés basiques et leurs dérivés ; les oligomères d'acides aminés basiques et leurs dérivés ; les polymères d'acides aminés basiques et leurs dérivés ; l'urée et ses dérivés et la guanidine et ses dérivés.

[0541] A titre d'exemples d'agents alcalins organiques, on peut citer les alcanolamines telles que la mono-, di- et tri-éthanolamine, et l'isopropanolamine ; l'urée, la guanidine et leurs dérivés ; les acides aminés basiques tels que la lysine, l'ornithine ou l'arginine et les diamines telles que celles décrites dans la structure ci-dessous :



[0543] où R désigne un alkylène tel que le propylène éventuellement substitué par un hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, qui peut être exemplifié par la 1,3-propanediamine et ses dérivés. L'arginine, l'urée et la monoéthanolamine sont préférables.

- [0544] Le ou les agents alcalins peuvent être utilisés en une quantité totale de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,02 % à 10 % en poids, mieux encore de 0,03 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en fonction de leur solubilité.
- [0545] (Acide)
- [0546] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un acide. Deux acides ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'acide ou une combinaison de différents types d'acides peut être utilisé(e).
- [0547] Comme acide, on peut citer tous les acides minéraux ou organiques, de préférence les acides minéraux, couramment utilisés dans les produits cosmétiques. Un acide monovalent et/ou un acide polyvalent peuvent être utilisés. Un acide monovalent tel que l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique (HCl) peut être utilisé. HCl est préférable.
- [0548] Le ou les acides peuvent être utilisés en une quantité totale de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,02 % à 10 % en poids, mieux encore de 0,03 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en fonction de leur solubilité.
- [0549] (Agent tampon)
- [0550] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un agent tampon. Deux agents tampons ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Par conséquent, un seul type d'agent tampon ou une combinaison de différents types d'agents tampons peut être utilisé(e).
- [0551] Comme agent tampon, on peut citer un tampon acétate (par exemple acide acétique + acétate de sodium), un tampon phosphate (par exemple dihydrogénophosphate de sodium + hydrogénophosphate disodique), un tampon citrate (par exemple citrique acide + citrate de sodium), un tampon borate (par exemple, acide borique + borate de sodium), un tampon tartrate (par exemple, acide tartrique + tartrate de sodium dihydraté), un tampon Tris (par exemple, tris(hydroxyméthyl)aminométhane) et un Tampon Hepes (acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazineéthanesulfonique).
- [0552] [Huile]
- [0553] La composition selon la présente invention peut comprendre (d) au moins une huile. Si deux huiles (d) ou plus sont utilisées, elles peuvent être identiques ou différentes.
- [0554] Ici, par « huile », on entend un composé ou une substance grasse qui se présente sous la forme d'un liquide ou d'une pâte (non solide) à température ambiante (25°C) sous pression atmosphérique (760 mmHg). Comme huiles, celles généralement utilisées en cosmétique peuvent être utilisées seules ou en association. Ces huiles peuvent être volatiles ou non volatiles.
- [0555] L'huile peut être une huile non polaire telle qu'une huile hydrocarbonée, une huile siliconée, ou similaire ; une huile polaire telle qu'une huile végétale ou animale et une huile ester ou une huile éther ou un mélange de ces dernières.

- [0556] L'huile peut être choisie dans le groupe constitué par les huiles d'origine végétale ou animale, les huiles synthétiques, les huiles de silicone, les huiles hydrocarbonées et les alcools gras.
- [0557] A titre d'exemples d'huiles végétales, on peut citer, par exemple, l'huile d'abricot, l'huile de lin, l'huile de camélia, l'huile de noix de macadamia, l'huile de maïs, l'huile de vison, l'huile d'olive, l'huile d'avocat, l'huile de sasanqua, l'huile de ricin, l'huile de carthame, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile d'amande, l'huile de colza, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile d'arachide et leurs mélanges.
- [0558] A titre d'exemples d'huiles animales, on peut citer, par exemple, le squalène et le squalane.
- [0559] A titre d'exemples d'huiles synthétiques, on peut citer les huiles alcanes telles que l'isododécane et l'isohexadécane, les huiles d'esters, les huiles d'éthers et les triglycérides artificiels.
- [0560] Les huiles d'ester sont de préférence des esters liquides de monoacides aliphatiques ou de polyacides saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en  $C_1$ - $C_{26}$  et de mono - alcools ou de polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en  $C_1$  -  $C_{26}$ , le nombre total d'atomes de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.
- [0561] De préférence, pour les esters de monoalcools, au moins un parmi l'alcool et l'acide dont sont dérivés les esters de la présente invention est ramifié.
- [0562] Parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on peut citer le palmitate d'éthyle, le palmitate d'éthylhexyle, le palmitate d'isopropyle, le carbonate de dicaprylyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, le néononanoate de 2-éthylhexyle, l'isonate, et le néopentanoate d'isostéaryle.
- [0563] Les esters d'acides di ou tricarboxyliques en  $C_4$ - $C_{22}$  et d'alcools en  $C_1$ - $C_{22}$  et les esters d'acides monocarboxyliques, dicarboxyliques ou tricarboxyliques et d'alcools dihydroxy, trihydroxy, tétra ou pentahydroxy non sucrés en  $C_4$ - $C_{26}$  peuvent également être utilisés.
- [0564] On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sarcosinate de lauroyle d'isopropyle; le sébacate de diisopropyle; le sébacate de bis(2-éthylhexyle) ; l'adipate de diisopropyle; l'adipate de di-n-propyle; l'adipate de dioctyle; l'adipate de bis(2-éthylhexyle) ; l'adipate de diisostéaryle; le maléate de bis(2-éthylhexyle) ; le citrate de triisopropyle; le citrate de triisocétyle; le citrate de triisostéaryle; le trilactate de glycéryle; le trioctanoate de glycéryle; le citrate de trioctyldodécyle; le citrate de trioléyle; le diheptanoate de néopentylglycol; le diisononanoate de diéthylène glycol.
- [0565] Comme huiles esters, on peut utiliser des esters et diesters de sucres en  $C_6$ - $C_{30}$  et de préférence des acides gras en  $C_{12}$ - $C_{22}$ . On rappelle que par le terme « sucre », on entend des composés hydrocarbonés oxygénés comportant plusieurs fonctions alcool, avec ou

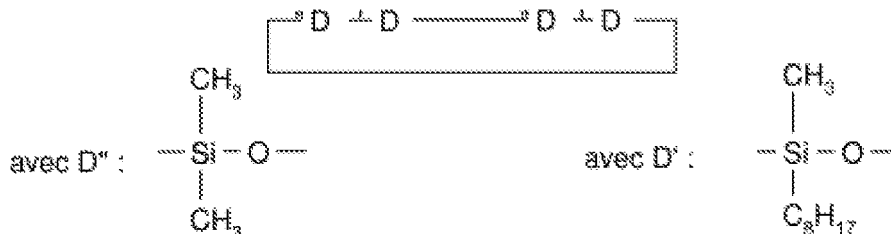
sans fonctions aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

- [0566] A titre d'exemples de sucres convenables, on peut citer le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose et le lactose, et leurs dérivés, notamment les dérivés alkylés tels que les dérivés méthylés, par exemple, le méthylglucose.
- [0567] Les esters de sucres d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits précédemment et d'acides gras linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent présenter une à trois doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non.
- [0568] Les esters selon cette variante peuvent également être choisis parmi les monoesters, diesters, triesters, tétraesters et polyesters, et leurs mélanges.
- [0569] Ces esters peuvent être, par exemple, des oléates, des laurates, des palmitates, des myristates, des béhénates, des cocoates, des stéarates, des linoléates, des linolénates, des caprates et des arachidonates, ou leurs mélanges tels que notamment les esters mixtes d'oléopalmitate, d'oléostéarate et de palmitostéarate, ainsi que l'hexanoate pentaérythrityle de tétraéthyle.
- [0570] Plus particulièrement, on utilise les monoesters et diesters et notamment les monooléates ou dioléates, stéarates, béhénates, oléopalmitates, linoléates, linolénates et oléostéarates de saccharose, glucose ou méthylglucose.
- [0571] A titre d'exemple, on peut citer le produit commercialisé sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.
- [0572] A titre d'exemples d'huiles d'esters préférables, on peut citer, par exemple, l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, l'hexanoate de 2-éthylhexyle, le laurate d'éthyle, l'octanoate de cétyle, l'octanoate d'octyldodécyle, le néopentanoate d'isodécyle, le propionate de myristyle, le 2-éthylhexyl 2-éthylhexanoate, l'octanoate de 2-éthylhexyl, le caprylate/caprinate de 2-éthylhexyle, le palmitate de méthyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate d'isopropyle, le carbonate de dicaprylyle, le sarcosinate isopropyle lauroyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate d'éthylhexyle, le laurate d'isohexyle, le laurate d'hexyle, le stéaropropyle d'isocétyle, le stéatyle d'isocétyle, le tri(2-éthylhexanoate) de glycéryle), le pentaérythrityle tétra(2-éthylhexanoate), le succinate de 2-éthylhexyle, le sébacate de diéthyle et leurs mélanges.
- [0573] A titre d'exemples de triglycérides artificiels, on peut citer, par exemple, les capryl caprylyl glycérides, le trimyristate de glycéryle, le tripalmitate de glycéryle, le trilinolenate de glycéryle, le trilaurate de glycéryle, le tricaprinate de glycéryle, le tricaprylate de glycéryle, le tri(caprinate/caprylate) de glycéryle et le tri(caprinate/caprylate)

caprylate/linoléate) de glycéryle .

- [0574] A titre d'exemples d'huiles silicones, on peut citer, par exemple, les organopolysiloxanes linéaires tels que le diméthylpolysiloxane, le méthylphénylpolysiloxane, le méthylhydrogénopolysiloxane, etc. les organopolysiloxanes cycliques tels que le cyclohexasiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, et similaires et leurs mélanges.
- [0575] De préférence, l'huile de silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes liquides, notamment les polydiméthylsiloxanes liquides (PDMS) et les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle.
- [0576] Ces huiles de silicone peuvent également être organo-modifiées. Les silicones organo-modifiées utilisables selon la présente invention sont des huiles de silicones telles que définies ci-dessus et comportent dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels rattachés par un groupement hydrocarboné.
- [0577] Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans *Chemistry and Technology of Silicones* (1968) de Walter Noll, Academic Press. Ils peuvent être volatils ou non volatils.
- [0578] Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles ayant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C, et encore plus particulièrement parmi :
- [0579] (i) les polydialkylsiloxanes cycliques comprenant de 3 à 7 et de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination Volatile Silicone® 7207 par Union Carbide ou Silbione® 70045 V2 par Rhodia, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous la dénomination Volatile Silicone® 7158 par Union Carbide, Silbione® 70045 V5 par Rhodia, et le dodécaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous la dénomination Silsoft 1217 par la société Momentive Performance Materials, et leurs mélanges. On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane tel que le Silicone Volatile® FZ 3109 commercialisé par la société Union Carbide, de formule :

[0580]



- [0581] On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organosiliciés, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-bis(2,2,2',2' le ',3,3'-hexatriméthylsilyloxy)néopentane et

[0582] (ii) les polydialkylsiloxanes volatils linéaires contenant 2 à 9 atomes de silicium et ayant une viscosité inférieure ou égale à  $5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s à 25°C. Un exemple est le déca-méthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination SH 200 par la société Toray Silicone. Des silicones appartenant à cette catégorie sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, janv. 76, pages 27-32, Todd & Byers, *Volatile Silicone Fluids for Cosmetics*. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Annexe C.

[0583] Des polydialkylsiloxanes non volatils peuvent également être utilisés. Ces silicones non volatiles sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes, parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle.

[0584] Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer, à titre non limitatif, les produits commerciaux suivants :

[0585] - les huiles Silbione ® des séries 47 et 70 047 ou les huiles Mirasil ® commercialisées par Rhodia, comme, par exemple, l'huile 70 047 V 500 000 ;

[0586] - les huiles de la série Mirasil ® commercialisées par la société Rhodia ;

[0587] - les huiles de la série 200 de la société Dow Corning, telles que la DC200 ayant une viscosité de 60 000 mm<sup>2</sup>/s et

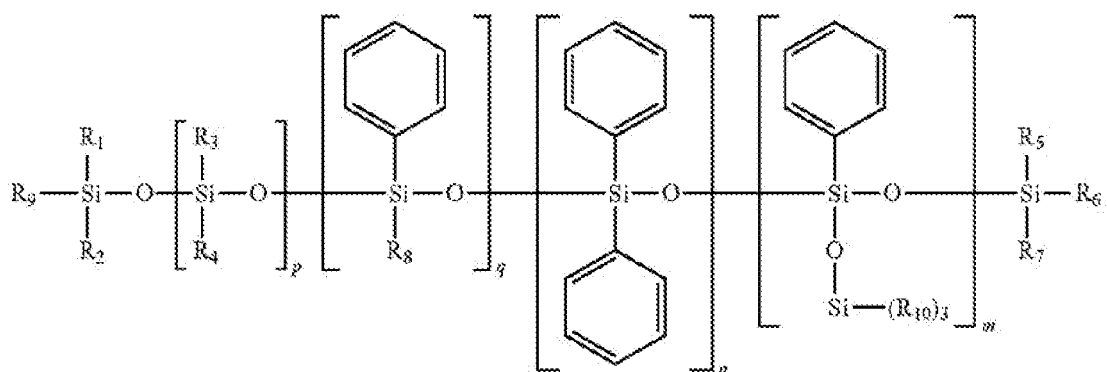
[0588] - les huiles Viscasil ® de General Electric et certaines huiles de la série SF (SF 96, SF 18) de General Electric.

[0589] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de diméthiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société Rhodia.

[0590] Parmi les silicones à groupements aryle, on peut citer les polydiarylsiloxanes, notamment les polydiphénylsiloxanes et les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile de silicone phénylée.

[0591] L'huile siliconée phénylée peut être choisie parmi les silicones phénylées de formule suivante :

[0592]



[0593] Où

- [0594]  $R_1$  à  $R_{10}$ , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés en  $C_1$ - $C_{30}$  de préférence des radicaux hydrocarbonés en  $C_1$ - $C_{12}$  et mieux encore, des radicaux hydrocarbonés en  $C_1$  -  $C_6$ , notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou butyle et
- [0595]  $m$ ,  $n$ ,  $p$  et  $q$  sont, indépendamment l'un de l'autre, des nombres entiers de 0 à 900 inclus, de préférence de 0 à 500 inclus, et mieux encore de 0 à 100 inclus,
- [0596] Sous réserve que la somme  $n+m+q$  ne soit pas 0.
- [0597] A titre d'exemples, on peut citer les produits commercialisés sous les noms suivants :
- [0598] - les huiles Silbione® de la série 70 641 de Rhodia ;
- [0599] - les huiles des séries Rhodorsil® 70 633 et 763 de Rhodia ;
- [0600] - l'huile Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning ;
- [0601] - les silicones de la série PK de Bayer, telles que le produit PK20 ;
- [0602] - certaines huiles de la série SF de General Electric, telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250 et SF 1265.
- [0603] Comme huile de silicone de phényle, le phényltriméthicone ( $R_1$  à  $R_{10}$  représentent des groupes méthyle,  $p$ ,  $q$ , et  $n = 0$ ;  $m = 1$  dans la formule ci - dessus) est préférable.
- [0604] Les silicones liquides organomodifiées peuvent notamment contenir des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy. On peut ainsi citer la silicone KF-6017 proposée par Shin-Etsu, et les huiles Silwet® L722 et L77 de la société Union Carbide.
- [0605] Les huiles hydrocarbonées peuvent être choisies parmi :
- [0606] - les alcanes inférieurs en  $C_6$ - $C_{16}$  linéaires ou ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemples, on peut citer l'hexane, l'undécane, le dodécane, le tridécane, les isoparaffines comme, par exemple, l'isohexadécane, l'isododécane et l'isodécane et
- [0607] - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés contenant plus de 16 atomes de carbone, tels que les huiles de paraffine, la vaseline liquide, les polydécènes et les polyisobutènes hydrogénés tels que le Parleam et le squalane.
- [0608] A titre d'exemples préférés d'huiles hydrocarbonées, on peut citer, par exemple, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés tels que l'isohexadécane, l'isododécane, le squalane, l'huile minérale (par ex. paraffine liquide), la paraffine, la vaseline ou le pétrolatum, les naphthalènes, etc. le polyisobutène hydrogéné, l'isoeicosane et le copolymère décène/butène et leurs mélanges.
- [0609] Le terme « gras » dans l'alcool gras signifie l'inclusion d'un nombre relativement important d'atomes de carbone. Ainsi, les alcools qui ont 4 ou plus, de préférence 6 ou plus, et mieux encore 12 ou plus atomes de carbone sont englobés dans le cadre des alcools gras. L'alcool gras peut être saturé ou insaturé. L'alcool gras peut être linéaire ou ramifié.
- [0610] L'alcool gras peut avoir la structure R-OH dans laquelle R est choisi parmi les radicaux saturés et insaturés, linéaires et ramifiés contenant de 4 à 40 atomes de

carbone, de préférence de 6 à 30 atomes de carbone, et mieux encore de 12 à 20 atomes de carbone. Dans au moins un mode de réalisation, R est choisi à partir de groupes alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> et alkényle en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. R peut être substitué ou non par au moins un groupe hydroxyle.

- [0611] A titre d'exemples d'alcool gras, on peut citer l'alcool laurylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool isostéarique, l'alcool béhénylique, l'alcool undécylénique, l'alcool myristylique, l'octyldodécanol, l'hexyldécanol, l'alcool oléique, l'alcool linoléique, l'alcool palmitoléique, l'alcool arachidonique, l'alcool et leurs mélanges.
- [0612] Il est préférable que l'alcool gras soit un alcool gras saturé.
- [0613] Par conséquent, l'alcool gras peut être choisi parmi les alcools linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence linéaires ou ramifiés, saturés des alcools droits ou ramifiés, saturés en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> et mieux encore des alcools linéaires ou ramifiés, saturés en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>.
- [0614] Par « alcool gras saturé », on entend ici un alcool à longue chaîne carbonée saturée aliphatique. Il est préférable que l'alcool gras saturé soit choisi parmi tous les alcools gras linéaires ou ramifiés, saturés en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>. Parmi les alcools gras linéaires ou ramifiés, saturés en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> les alcools gras linéaires ou ramifiés, saturés en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> peuvent être utilisés de préférence. Tous les alcools gras linéaires ou ramifiés, saturés en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> peuvent encore mieux être utilisés. Les alcools gras ramifiés en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> peuvent être utilisés encore mieux.
- [0615] A titre d'exemples d'alcools gras saturés, on peut citer l'alcool laurylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool isostéarique, l'alcool béhénylique, l'alcool undécylénique, l'alcool myristylique, l'octyldodécanol, l'hexyldécanol et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'octyldodécanol, l'hexyldécanol, ou un mélange de ces derniers (par exemple, l'alcool cétéarylique) ainsi que l'alcool béhénylique, peuvent être utilisés comme alcool gras saturé.
- [0616] Selon au moins un mode de réalisation, l'alcool gras utilisé dans la composition selon la présente invention est de préférence choisi parmi l'octyldodécanol, l'hexyldécanol et leurs mélanges.
- [0617] Selon la présente invention, l'huile (d) peut être entourée par une pluralité de particules (a) ou l'huile (d) peut être présente dans le creux d'une capsule formée par les particules (a). En d'autres termes, l'huile (d) peut être recouverte par les particules (a), ou une capsule formée par les particules (a) comprend l'huile (d) dans le creux de la capsule.
- [0618] L'huile (d) qui est entourée par les particules (a) ou présente dans le creux de la capsule formée par les particules (a) ne peut pas entrer directement en contact avec une substance kératinique telle que la peau. Ainsi, même si l'huile (d) a une sensation d'utilisation collante ou grasse, la composition selon la présente invention ne procurera

pas une sensation collante ou grasse lors de l'utilisation.

- [0619] La quantité (d) d'huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus, et mieux encore de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au total poids de la composition.
- [0620] La quantité (d) d'huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 50 % en poids ou moins, de préférence de 40 % en poids ou moins, et mieux encore de 30 % en poids ou moins, par rapport au total poids de la composition.
- [0621] La quantité (d) d'huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 50 % en poids, de préférence de 0,05 % à 40 % en poids, et mieux encore de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0622] [Polyol]
- [0623] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un polyol. Si deux polyols ou plus sont utilisés, ils peuvent être identiques ou différents.
- [0624] Le terme « polyol » signifie ici un alcool ayant deux groupes hydroxy ou plus, et n'englobe pas un saccharide ou un dérivé de ce dernier. Le dérivé d'un saccharide comprend un alcool de sucre qui est obtenu en réduisant un ou plusieurs groupes carbonyle d'un saccharide, ainsi qu'un saccharide ou un alcool de sucre dans lequel le ou les atomes d'hydrogène dans un ou plusieurs groupes hydroxy de celui-ci ont ou ont été remplacés par au moins un substituant tel qu'un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alcoxy, un groupe acyle ou un groupe carbonyle.
- [0625] Les polyols utilisés dans la présente invention sont liquides à température ambiante telle que 25°C sous pression atmosphérique (760 mm Hg ou 105 Pa).
- [0626] Le polyol peut être un polyol en C<sub>2-24</sub>, de préférence un polyol en C<sub>2-9</sub>, comprenant au moins 2 groupes hydroxy, et de préférence de 2 à 5 groupes hydroxy..
- [0627] Le polyol peut être un polyol naturel ou synthétique. Le polyol peut avoir une structure moléculaire linéaire, ramifiée ou cyclique.
- [0628] Le polyol peut être choisi parmi les glycérides et leurs dérivés, et les glycols et leurs dérivés. Le polyol peut être choisi dans le groupe constitué par la glycérine, la diglycérine, la polyglycérine, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butylèneglycol, le pentylèneglycol, l'hexylèneglycol, le polyéthylèneglycol en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, le 1,3-propanédiol, le 1,4-butanédiol, et 1,5-pentanédiol.
- [0629] La quantité du ou des polyols dans la composition utilisée dans la présente invention peut être de 1 % en poids ou plus, de préférence de 3 % en poids ou plus, et mieux encore de 5 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0630] D'autre part, la quantité du ou des polyols dans la composition utilisée dans la présente invention peut être de 20 % en poids ou moins, de préférence de 15 % en poids ou moins, et mieux encore de 10 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

- [0631] La quantité de polyol(s) dans la composition utilisée dans la présente invention peut aller de 1 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids, et mieux encore de 5 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0632] [Additifs facultatifs]
- [0633] La composition selon la présente invention peut comprendre, outre les composants précités, des composants typiquement employés en cosmétique, notamment des épaississants hydrophiles ou lipophiles, des solvants organiques volatils ou non volatils tels que l'éthanol, des silicones et des dérivés siliconés autres que (d) de l'huile, des extraits naturels dérivés d'animaux ou de végétaux, des cires et similaires, dans une plage qui n'altère pas les effets de la présente invention.
- [0634] La composition selon la présente invention peut comprendre le ou les additif(s) facultatif(s) ci-dessus en une quantité de 0,01 à 50 % en poids, de préférence de 0,05 à 30 % en poids, et mieux encore de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0635] [Composition]
- [0636] La composition selon la présente invention peut être destinée à être utilisée comme composition cosmétique. Ainsi, la composition cosmétique selon la présente invention peut être destinée à être appliquée sur une substance kératinique. Par substance kératinique, on entend ici un matériau contenant de la kératine comme élément constitutif principal, et des exemples de celui-ci comprennent la peau, le cuir chevelu, les ongles, les lèvres, les cheveux, etc. Ainsi, il est préférable que la composition cosmétique selon la présente invention soit utilisée pour un procédé cosmétique de la matière kératinique, en particulier de la peau.
- [0637] Ainsi, la composition cosmétique selon la présente invention peut être une composition cosmétique pour la peau, de préférence une composition de soin de la peau ou une composition de maquillage de la peau, et mieux encore une composition de soin de la peau.
- [0638] La composition selon la présente invention peut être préparée en mélangeant les ingrédients essentiels et facultatifs ci-dessus selon l'un quelconque des procédés qui sont bien connus de l'homme du métier.
- [0639] La composition selon la présente invention peut être préparée par mélange simple ou aisé avec un moyen de mélange classique tel qu'un agitateur. Ainsi, un fort cisaillement par, par exemple, un homogénéisateur n'est pas nécessaire. De plus, le chauffage n'est pas nécessaire.
- [0640] Si la composition selon la présente invention comprend la ou les huiles (d), elle peut se présenter sous la forme d'une émulsion, d'une émulsion H/E ou d'une émulsion E/H. Il est préférable que la composition selon la présente invention se présente sous la forme d'une émulsion H/E, car elle peut procurer une sensation de fraîcheur grâce à

l'eau (c) qui en constitue la phase externe.

- [0641] La composition selon la présente invention peut être utilisée pour préparer facilement un film. Les particules (a) peuvent s'agréger et s'intégrer dans un film continu.
- [0642] Ainsi, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'un film, de préférence un film cosmétique, éventuellement d'une épaisseur de préférence supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , mieux encore 0,5  $\mu\text{m}$  ou plus, et encore mieux encore 1  $\mu\text{m}$  ou plus comprenant :
- [0643] l'application sur un substrat, de préférence une substance kératinique, mieux encore la peau, de la composition selon la présente invention et
- [0644] le séchage de la composition.
- [0645] La limite supérieure de l'épaisseur du film selon la présente invention n'est pas limitée. Ainsi, par exemple, l'épaisseur du film selon la présente invention peut être de 1 mm ou moins, de préférence de 500  $\mu\text{m}$  ou moins, mieux encore de 300  $\mu\text{m}$  ou moins, et encore mieux encore de 100  $\mu\text{m}$  ou moins.
- [0646] Le procédé de préparation d'un film selon la présente invention comprenant les étapes d'application de la composition selon la présente invention sur un substrat, de préférence une matière kératinique, et mieux encore la peau, et de séchage de la composition, le procédé selon la présente l'invention ne nécessite aucun revêtement par centrifugation ou pulvérisation, et par conséquent, il est possible de préparer facilement même un film relativement épais. Ainsi, le procédé de préparation d'un film selon la présente invention peut préparer un film relativement épais sans aucun équipement spécial tel que des centrifugeuses et des machines de pulvérisation.
- [0647] Même si le film selon la présente invention est relativement épais, il est toujours mince et peut être transparent, et par conséquent, peut ne pas être facile à percevoir. Ainsi, le film selon la présente invention peut être utilisé de préférence comme film cosmétique.
- [0648] Si le substrat n'est pas une matière kératinique telle que la peau, la composition selon la présente invention peut être appliquée sur un substrat réalisé en toute matière autre que la kératine. Les matériaux du substrat non kératinique ne sont pas limités. Deux matériaux ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de matériau ou une combinaison de différents types de matériaux peut être utilisé(e). Dans tous les cas, il est préférable que le substrat soit souple ou élastique.
- [0649] Si le substrat n'est pas une matière kératinique, il est préférable que le substrat soit hydrosoluble, car il est possible d'éliminer le film selon la présente invention en lavant le substrat à l'eau. A titre d'exemples de matériaux hydrosolubles, on peut citer les acides poly(méth)acryliques, les polyéthylèneglycols, les polyacrylamides, l'alcool polyvinylique (PVA), l'amidon, les acétates de cellulose, etc. Le PVA est préférable.
- [0650] Si le substrat non kératinique se présente sous la forme d'une feuille, il peut avoir une

épaisseur supérieure à celle du film selon la présente invention, afin de faciliter la manipulation du film fixé sur la feuille de substrat. L'épaisseur de la feuille de substrat non kératinique n'est pas limitée, mais peut être de 1  $\mu\text{m}$  à 5 mm, de préférence de 10  $\mu\text{m}$  à 1 mm, et mieux encore de 50 à 500  $\mu\text{m}$ .

[0651] Il est préférable que le film selon la présente invention soit détachable du substrat non kératinique. Le mode de détachement n'est pas limité. Par conséquent, le film selon la présente invention peut être décollé du substrat non kératinique, ou libéré par la dissolution de la feuille de substrat dans un solvant tel que l'eau.

[0652] La présente invention concerne également :

[0653] (1) un film, de préférence un film cosmétique, éventuellement d'une épaisseur de préférence supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , mieux encore 0,5  $\mu\text{m}$  ou plus, et encore mieux encore 1  $\mu\text{m}$  ou plus, préparé selon un procédé comprenant :

[0654] l'application sur un substrat, de préférence une matière kératinique, et mieux encore la peau, de la composition selon la présente invention et

[0655] le séchage de la composition,

[0656] et

[0657] (2) Un film, de préférence un film cosmétique, éventuellement d'une épaisseur de préférence supérieure à 0,1  $\mu\text{m}$ , mieux encore 0,5  $\mu\text{m}$  ou plus, et encore mieux encore 1  $\mu\text{m}$  ou plus, comprenant :

[0658] au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,

[0659] au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,

[0660] au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou

[0661] au moins un polymère amphotère ;

[0662] au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci ou au moins une base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de celui-ci ;

[0663] au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif non ionique, et mieux encore un ester d'acide gras polyglycérique ;

[0664] et

[0665] éventuellement au moins une huile,

[0666] où

[0667] le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés et

[0668] le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.

[0669] Les explications ci-dessus concernant les polymères cationiques, anioniques et amphotères ainsi que l'huile ci-dessus peuvent s'appliquer à ceux des films ci-dessus (1) et (2).

[0670] Le film ainsi obtenu ci-dessus peut être indépendant. Le terme « indépendant » signifie ici que le film peut se présenter sous la forme d'une feuille et peut être

manipulé comme une feuille indépendante sans l'aide d'un substrat ou d'un support. Ainsi, le terme « indépendant » peut avoir le même sens que « autosuffisant ».

[0671] Il est préférable que le film selon la présente invention soit hydrophobe.

[0672] Le terme « hydrophobe » dans la présente description signifie que la solubilité du polymère dans l'eau (de préférence avec un volume de 1 litre) à de 20 à 40°C, de préférence de 25 à 40°C, et mieux encore de 30 à 40 °C est inférieure à 10 % en poids, de préférence inférieure à 5 % en poids, mieux encore inférieure à 1 % en poids, et encore mieux encore inférieure à 0,1 % en poids, par rapport au poids total du polymère. Le mieux est que le polymère ne soit pas soluble dans l'eau.

[0673] Si le film selon la présente invention est hydrophobe, le film peut avoir des propriétés de résistance à l'eau, et donc, il peut rester sur une substance kératinique telle que la peau même si la surface de la substance kératinique est humide à cause, par exemple, de la sueur et de la pluie. Ainsi, lorsque le film selon la présente invention procure un quelconque effet cosmétique, l'effet cosmétique peut durer longtemps.

[0674] D'autre part, le film selon la présente invention peut facilement être retiré d'une matière kératinique telle que la peau dans des conditions alcalines telles qu'un pH de 8 à 12, de préférence de 9 à 11. Par conséquent, le film selon la présente invention est difficile à enlever avec de l'eau, alors qu'il peut être facilement enlevé avec un savon qui peut offrir de telles conditions alcalines.

[0675] Le film selon la présente invention peut comprendre au moins une couche polymère biocompatible et/ou biodégradable. Deux ou plusieurs polymères biocompatibles et/ou biodégradables peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère biocompatible et/ou biodégradable ou une combinaison de différents types de polymères biocompatibles et/ou biodégradables peut être utilisé.

[0676] Le terme polymère « biocompatible » dans la présente description signifie que le polymère n'a pas d'interaction excessive entre le polymère et les cellules du corps vivant, y compris la peau, et le polymère n'est pas reconnu par le corps vivant comme un matériau étranger.

[0677] Le terme polymère « biodégradable » dans la présente description signifie que le polymère peut être dégradé ou décomposé dans un corps vivant en raison, par exemple, du métabolisme du corps vivant lui-même ou du métabolisme des micro-organismes qui peuvent être présents dans le corps vivant. De plus, le polymère biodégradable peut être dégradé par hydrolyse.

[0678] Si le film selon la présente invention comprend un polymère biocompatible et/ou biodégradable, il est moins irritant ou non irritant pour la peau, et ne provoque pas d'éruption cutanée. De plus, grâce à l'utilisation d'un polymère biocompatible et/ou biodégradable, la feuille cosmétique selon la présente invention peut bien adhérer à la peau.

- [0679] Le film selon la présente invention peut être utilisé pour les traitements cosmétiques des matières kératiniques, de préférence de la peau, en particulier du visage. Le film selon la présente invention peut se présenter sous n'importe quelle forme. Par exemple, il peut être utilisé comme feuille de masque complet ou comme patch pour une partie du visage comme la joue, le nez et le contour des yeux.
- [0680] Si le film selon la présente invention comprend au moins un filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau, il peut fournir des effets de protection contre les UV dérivés du filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau. Normalement, un filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau peut être retiré de la surface d'un substrat kératinique tel que la peau par de l'eau telle que la sueur et la pluie. Cependant, étant donné que le filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau est inclus dans le film selon la présente invention, il est difficile que le filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau soit éliminé par l'eau, entraînant ainsi des effets de protection UV durables.
- [0681] [Processus cosmétique et utilisation]
- [0682] La présente invention concerne également :
- [0683] Un procédé cosmétique d'une matière kératinique telle que la peau, comprenant l'application sur la matière kératinique de la composition selon la présente invention et le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la matière kératinique et
- [0684] une utilisation de la composition selon la présente invention pour la préparation d'un film cosmétique sur une matière kératinique telle que la peau.
- [0685] Par procédé cosmétique, on entend ici une méthode cosmétique non thérapeutique de soin et/ou de maquillage de la surface d'une matière kératinique telle que la peau.
- [0686] Dans le procédé et l'utilisation ci-dessus, le film cosmétique ci-dessus est résistant à l'eau avec un pH de 7 ou moins, et peut être éliminé avec de l'eau avec un pH de plus de 7, de préférence de 8 ou plus, et mieux encore de 9 ou plus.
- [0687] En d'autres termes, le film cosmétique ci-dessus peut être résistant à l'eau dans des conditions neutres ou acides telles qu'un pH de 7 ou moins, de préférence dans une plage de 6 ou plus et 7 ou moins, et mieux encore dans une plage de 5 ou plus et 7 ou moins, tandis que le film cosmétique ci-dessus peut être éliminé dans des conditions alcalines telles qu'un pH de plus de 7, de préférence de 8 ou plus, et mieux encore de 9 ou plus. La limite supérieure du pH est de préférence de 13, mieux encore de 12, et encore mieux encore de 11.
- [0688] En conséquence, le film cosmétique ci-dessus peut être résistant à l'eau, et donc, il peut rester sur une substance kératinique telle que la peau même si la surface de la substance kératinique est humide en raison, par exemple, de la sueur et de la pluie. D'autre part, le film cosmétique ci-dessus peut être facilement retiré d'une matière kératinique telle que la peau dans des conditions alcalines. Par conséquent, le film selon

la présente invention est difficile à enlever avec de l'eau, alors qu'il peut être facilement enlevé avec un savon qui peut fournir des conditions alcalines.

- [0689] Si le film cosmétique ci-dessus comprend un filtre UV susceptible d'être présent dans la composition selon la présente invention, le film cosmétique ci-dessus peut protéger des rayons UV une matière kératinique telle que la peau, limitant ainsi l'assombrissement de la peau, améliorant la couleur et l'uniformité du teint, et/ou traiter le vieillissement de la peau.
- [0690] Par ailleurs, le film cosmétique ci-dessus peut avoir des effets cosmétiques tels que capter le sébum, matifier l'aspect d'un substrat kératinique tel que la peau, absorber ou adsorber les mauvaises odeurs, et/ou protéger la matière kératinique, par exemple, des salissures ou polluants, du fait de la propriétés des particules de complexe polyionique présentes dans le film cosmétique, même si le film cosmétique ne comprend aucun principe actif cosmétique.
- [0691] De plus, le film cosmétique ci-dessus peut changer ou modifier immédiatement l'apparence de la peau en changeant la réflexion de la lumière sur la peau et autre, même si le film cosmétique ne comprend aucun ingrédient actif cosmétique. Par conséquent, il peut être possible que le film cosmétique ci-dessus dissimule des défauts cutanés tels que des pores ou des rides. En outre, le film cosmétique ci-dessus peut changer ou modifier immédiatement la sensation au toucher de la peau en changeant la rugosité de surface sur la peau et autres. En outre, le film cosmétique ci-dessus peut protéger immédiatement la peau en recouvrant la surface de la peau et en protégeant la peau, en tant que barrière, des contraintes environnementales telles que les polluants, les contaminants et autres.
- [0692] Les effets cosmétiques ci-dessus peuvent être ajustés ou contrôlés en modifiant la composition chimique, l'épaisseur et/ou la rugosité de surface du film cosmétique ci-dessus.
- [0693] Si le film cosmétique ci-dessus comprend au moins un principe actif cosmétique supplémentaire autre que l'huile (c), le film cosmétique peut avoir des effets cosmétiques apportés par le ou les principes actifs cosmétiques supplémentaires. Par exemple, si le film cosmétique comprend au moins un actif cosmétique choisi parmi les agents anti-vieillessement, les agents anti-sébum, les agents déodorants, les agents anti-transpirants, les agents blanchissants et un mélange de ces derniers, le film cosmétique peut traiter le vieillissement de la peau, absorber le sébum sur la peau, contrôler les odeurs sur la peau, contrôler la transpiration sur la peau, et/ou blanchir la peau.
- [0694] Il est également possible d'appliquer une composition cosmétique de maquillage sur le film ou la feuille cosmétique selon la présente invention après son application sur la peau.

## **EXEMPLES**

[0695] La présente invention sera décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples. Cependant, ils ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention.

**[Exemple 1 et Exemple comparatif 1]**

[0696] [Préparation]

[0697] Chacune des compositions selon l'Exemple et l'Exemple comparatif 1 a été préparée en mélangeant les ingrédients représentés dans le Tableau 1. Les valeurs numériques pour les quantités des ingrédients sont toutes basées sur le « pourcentage en poids » des matières actives.

[0698] [Tableaux1]

	Ex. 1	Ex. Comp. 1
Eau	qsp 100	qsp 100
Hyaluronate de sodium (1 100 kDa)	0.50	0.50
Hyaluronate de sodium (50 kDa)	1.00	1.00
Polyepsilon-Lysine	0.80	0.80
Acide phytique	0.28	0.28
Caprate de polyglycéryle-4	1.80	-
Isostéarate de polyglycéryle-2	1.70	-
Taurate de polyacryloyldiméthyle d'ammonium	0.75	0.75
Hydroxypropylméthylcellulose	0.10	0.10
Disuccinate d'éthylènediamine trisodique	0.25	0.25
Chlorphénésine	0.20	0.20
Phénoxyéthanol	0.70	0.70
Texture hydratante	Bonne	Très pauvre
Adhérence	Bonne	Bonne
Durabilité	Très bonne	Très mauvaise

[0699] [Évaluations]

[0700] (Texture hydratante)

[0701] Trois panélistes ont évalué la texture, en termes de sensation hydratante, de chacune

des compositions selon l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 pendant et après l'application de la composition. Plus précisément, chaque panéliste a appliqué chaque composition sur sa main et l'a étalée pour évaluer la sensation d'hydratation et l'a notée de 1 (faible) à 5 (élevé). Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes en fonction de la moyenne de la note :

[0702] Très bonne : de 4 à 5

[0703] Bonne : de 3 à moins de 4

[0704] Mauvaise : plus de 2 et moins de 3

[0705] Très mauvaise : de 1 à 2

[0706] Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

[0707] (Adhésivité)

[0708] Trois panélistes ont évalué la texture, en termes de sensation collante, de chacune des compositions selon l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 pendant et après l'application de la composition. Plus précisément, chaque panéliste a appliqué chaque composition sur sa main et l'a étalée pour évaluer la sensation d'hydratation, et l'a notée de 1 (faible) à 5 (élevée). Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes en fonction de la moyenne de la note :

[0709] Très bonne : de 4 à 5

[0710] Bonne : de 3 à moins de 4

[0711] Mauvaise : plus de 2 et moins de 3

[0712] Très mauvaise : de 1 à 2

[0713] Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

[0714] (Durabilité)

[0715] L'avant-bras d'un panéliste a été lavé avec un savon pour les mains. Une zone de la peau de l'avant-bras pour ce test a été repérée. La zone repérée mesurait 4 cm \* 4 cm.

[0716] 32 µl de chaque composition ont été appliqués sur la zone repérée et étalés avec un seul doigt avec un doigtier. La zone repérée a été complètement séchée et laissée pendant plus de 10 minutes à température ambiante. L'angle de contact [T=0] sur la zone repérée a été mesuré avec un analyseur de surface mobile (MSA-flex by KRUSS Corp.)

[0717] Rincer la zone repérée avec de l'eau du robinet (300 ml pour chaque zone). La zone repérée a été à nouveau complètement séchée et laissée pendant plus de 10 minutes à température ambiante. L'angle de contact [T=10] sur la zone repérée a été mesuré à nouveau avec un analyseur de surface mobile (MSA-flex by KRUSS Corp.)

[0718] La variation entre l'angle de contact [T=10] et l'angle de contact [T=0] a été évaluée selon les critères suivants :

[0719] Très bonne : Inférieure à 30°

[0720] Bonne : de 30° à moins de 50°

[0721] Mauvaise : de 50° à moins de 70°

[0722] Très mauvaise : de 70° ou plus

[0723] Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

[0724] Il ressort clairement de la comparaison entre l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 que l'utilisation d'un tensioactif en combinaison avec des particules de complexe polyionique formées d'hyaluronate de sodium, de polylysine et d'acide phytique peut améliorer la texture hydratante et les effets durables.

**[Exemples 2-3 et exemple comparatif 2]**

[0725] [Préparation]

[0726] Chacune des compositions selon les Exemples 2-3 et l'Exemple comparatif 2 a été préparée en mélangeant les ingrédients représentés dans le Tableau 2. Les valeurs numériques pour les quantités des ingrédients du Tableau 2 sont toutes basées sur le « pourcentage en poids » des matières actives.

[0727] [Tableaux2]

	Ex. 2	Ex. 3	Ex. Comp. 2
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100
Hyaluronate de sodium (1 100 kDa)	0.50	0.50	0.50
Hyaluronate de sodium (50 kDa)	1.00	1.00	1.00
Polyepsilon-Lysine	0.40	0.40	0.40
Acide phytique	0.14	0.14	0.14
Caprate de polyglycérile-4	3.50	3.12	-
Isostéarate de polyglycérile-2	0.24	0.05	-
Myristate d'isopropyle	1.00	0.32	1.00
Bétaïne	1.00	1.00	1.00
Glycérine	-	3.00	-
Propylène glycol	-	3.00	-
Taurate de polyacryloyldiméthyle d'ammonium	0.75	0.75	0.75
Hydroxypropylméthylcellulose	0.10	0.10	0.10
Disuccinate d'éthylènediamine trisodique	0.25	0.25	0.25
Chlorphénésine	0.27	0.27	0.27
Caprylyle Glycol	0.30	0.30	0.30
Éthanol	-	3.00	-
Acide éthane Hydroxyéthylpipérazine sulfonique	2.00	2.00	2.00
Diacétate de diaminobutyroylbenzylamide dipeptide	0.50	0.50	0.50
Glucoside d'ascorbyle	0.20	0.20	0.20
Extrait de graines de céréales Secale (seigle)	0.10	0.10	0.10
Texture hydratante	Bonne	Très Bonne	Très mauvaise
Adhérence	Très bonne	Très bonne	Très bonne
Durabilité	Très bonne	Très bonne	Très mauvaise

[0728] [Évaluations]

[0729] (Texture hydratante)

[0730] Trois panélistes ont évalué la texture, en termes de sensation hydratante, de chacune des compositions selon les exemples 2-3 et l'exemple comparatif 2 pendant et après l'application de la composition. Plus précisément, chaque panéliste a appliqué chaque composition sur sa main et l'a étalée pour évaluer la sensation d'hydratation et l'a notée de 1 (faible) à 5 (élevée). Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes en fonction de la moyenne de la note :

[0731] Très bonne : de 4 à 5

[0732] Bonne : de 3 à moins de 4

[0733] Mauvaise : plus de 2 et moins de 3

[0734] Très mauvaise : de 1 à 2

[0735] Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

[0736] (Adhésivité)

[0737] Trois panélistes ont évalué la texture, en termes d'adhésivité, de chacune des compositions selon les exemples 2-3 et l'exemple comparatif 2 pendant et après l'application de la composition. Plus précisément, chaque panéliste a appliqué chaque composition sur sa main et l'a étalée pour évaluer la sensation d'hydratation et l'a notée de 1 (faible) à 5 (élevée). Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes en fonction de la moyenne de la note :

[0738] Très bonne : de 4 à 5

[0739] Bonne : de 3 à moins de 4

[0740] Mauvaise : plus de 2 et moins de 3

[0741] Très mauvaise : de 1 à 2

[0742] Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

[0743] (Durabilité)

[0744] L'avant-bras d'un panéliste a été lavé avec un savon pour les mains. Une zone de la peau de l'avant-bras pour ce test a été repérée. La zone repérée mesurait 4 cm \* 4 cm.

[0745] 32 µl de chaque composition ont été appliqués sur la zone repérée et étalés avec un seul doigt avec un doigtier. La zone repérée a été complètement séchée et laissée pendant plus de 10 minutes à température ambiante. L'angle de contact [T=0] sur la zone repérée a été mesuré avec un analyseur de surface mobile (MSA-flex by KRUSS Corp.)

[0746] Rincer la zone repérée avec de l'eau du robinet (300 ml pour chaque zone). La zone repérée a été à nouveau complètement séchée et laissée pendant plus de 10 minutes à température ambiante. L'angle de contact [T=10] sur la zone repérée a été mesuré à nouveau avec un analyseur de surface mobile (MSA-flex by KRUSS Corp.)

[0747] La variation entre l'angle de contact [T=10] et l'angle de contact [T=0] a été évaluée

selon les critères suivants :

- [0748] Très bonne : Inférieure à 30°
- [0749] Bonne : de 30° à moins de 50°
- [0750] Mauvaise : de 50° à moins de 70°
- [0751] Très mauvaise : de 70° ou plus
- [0752] Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.
- [0753] Il ressort clairement de la comparaison entre l'exemple 2 et l'exemple comparatif 2 que l'utilisation d'un tensioactif en combinaison avec des particules de complexe polyanionique formées d'hyaluronate de sodium, de polylysine et d'acide phytique peut améliorer la texture hydratante et les effets durables.
- [0754] L'exemple 3 démontre que l'utilisation de polyol dans la composition selon l'exemple 2 peut encore améliorer la texture hydratante.

## Revendications

- [Revendication 1] Une composition, comprenant :
- (a) au moins une particule, comprenant
    - au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,
    - au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,
    - au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou
    - au moins un polymère amphotère,
  - et
  - au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs pKa ou plus ou sel(s) de celui-ci ou
  - au moins une base non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKb ou sel(s) de celle-ci ;
  - (b) au moins un tensioactif et
  - (c) de l'eau
- où
- le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés et
- le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.
- [Revendication 2] Composition selon la Revendication 1, dans laquelle le polymère cationique a au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement choisie dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle le polymère cationique est choisi dans le groupe constitué par les cyclopolymères d'alkyldiallylamine et les cyclopolymères de dialkyldiallylammonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkyl ammonium, les (co)polyamines telles que les (co)polylysines, les (co)polyaminoacides cationiques tels que le collagène, les polymères cellulosiques cationiques et leurs sels.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'acide non polymérique ayant au moins deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci est un acide organique ou sel(s) de celui-ci, de préférence un acide organique hydrophile ou hydrosoluble ou des sel(s) de celui-ci, et mieux encore un acide phytique ou des sels de celui-ci.

- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des Revendications 1 à 4, dans laquelle la quantité d'acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou de sel(s) de celui-ci ou de base non polymérique ayant deux valeurs de pKb ou plus ou sel(s) de celui-ci dans la composition est de 0,001 % à 15 % en poids, de préférence de 0,005 % à 10 % en poids, et mieux encore de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des Revendications 1 à 5, dans laquelle le tensioactif (b) est choisi parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence les esters polyglycérile d'acides gras.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des Revendications 1 à 6, dans laquelle la composition comprend en outre (d) au moins une huile.
- [Revendication 8] Procédé de préparation d'un film, de préférence un film cosmétique, comprenant :  
l'application sur un substrat, de préférence une matière kératinique, de la composition selon l'une quelconque des Revendications 1 à 7 et le séchage de la composition.
- [Revendication 9] Un film, de préférence un film cosmétique, préparé par un procédé comprenant :  
l'application sur un substrat, de préférence une matière kératinique, de la composition selon l'une quelconque des Revendications 1 à 7 et le séchage de la composition.
- [Revendication 10] Un film, de préférence un film cosmétique, comprenant :  
au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique,  
au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère,  
au moins un polymère anionique et au moins un polymère amphotère ou  
au moins un polymère amphotère ;  
au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs pKa ou plus ou  
des sel(s) de celui-ci ou  
au moins une base non polymérique ayant au moins deux valeurs  
de pKb ou sel(s) de celle-ci ;  
au moins un tensioactif, de préférence un tensioactif non ionique, et  
mieux encore un ester d'acide gras polyglycérique ;  
et  
éventuellement au moins une huile,  
où  
le polymère anionique est choisi parmi l'acide hyaluronique et ses  
dérivés et

le polymère amphotère est choisi parmi l'acide hyaluronique cationisé et ses sels.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 904404**  
**FR 2200464**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<b>DATABASE GNPD [Online]</b> <b>MINTEL;</b> <b>12 décembre 2016 (2016-12-12),</b> <b>anonymous: "Bio Hydro Cream",</b> <b>XP055959864,</b> <b>Database accession no. 4484803</b>	1, 3, 6-10	A61K8/37 A61K8/73 A61K8/88 A61K8/55 A61K8/81 A61K8/44
Y	<b>* le document en entier *</b> -----	1-9	A61K8/34 A61K8/49
Y	<b>WO 2021/125069 A1 (OREAL [FR]; SHIROYA</b> <b>TOSHIFUMI [JP] ET AL.)</b> <b>24 juin 2021 (2021-06-24)</b> <b>* page 1, ligne 10 - ligne 12 *</b> <b>* page 3, ligne 16 - ligne 33 *</b> <b>* page 7, ligne 31ff *</b> <b>* page 24, ligne 41ff *</b> <b>* page 26, ligne 11 - ligne 24 *</b> <b>* page 26, ligne 39ff; revendications;</b> <b>exemples *</b> -----	1-10	A61K8/64 A61Q17/00 A61Q19/00 A61K8/92 A61K8/9794 A61K8/36
Y	<b>WO 2021/171908 A1 (OREAL [FR]; MARLIAC</b> <b>MARIE ADELINE [JP] ET AL.)</b> <b>2 septembre 2021 (2021-09-02)</b> <b>* page 1, ligne 9 - ligne 11 *</b> <b>* page 1, ligne 37 - page 2, ligne 37 *</b> <b>* page 4, ligne 25ff *</b> <b>* page 5, ligne 44ff *</b> <b>* page 25, ligne 41; revendications;</b> <b>exemples *</b> -----	1-10	<b>DOMAINES TECHNIQUES</b> <b>RECHERCHÉS (IPC)</b>  A61K A61Q
Y	<b>WO 2018/230739 A1 (OREAL [FR]; SHIROYA</b> <b>TOSHIFUMI [JP] ET AL.)</b> <b>20 décembre 2018 (2018-12-20)</b> <b>* page 1, ligne 8 - ligne 10 *</b> <b>* page 2, ligne 1 - ligne 47 *</b> <b>* page 5, ligne 25ff *</b> <b>* page 33, ligne 44ff; revendications;</b> <b>exemples *</b> -----	1-10	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>16 septembre 2022</b>		<b>Heller, Dorothée</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 904404**  
**FR 2200464**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	<p><b>FR 3 108 511 A1 (OREAL [FR])</b>  <b>1 octobre 2021 (2021-10-01)</b>  <b>* alinéas [0001], [0005], [0023];</b>  <b>revendications; exemples *</b>            -----</p>	1-10	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		<b>16 septembre 2022</b>	<b>Heller, Dorothée</b>
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul            Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un            autre document de la même catégorie            A : arrière-plan technologique            O : divulgation non-écrite            P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention            E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure            à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date            de dépôt ou qu'à une date postérieure.            D : cité dans la demande            L : cité pour d'autres raisons            .....            &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2200464 FA 904404**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-09-2022**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>WO 2021125069 A1</b>	<b>24-06-2021</b>	<b>CN 114793419 A</b>	<b>26-07-2022</b>
		<b>JP 2021095361 A</b>	<b>24-06-2021</b>
		<b>KR 20220104034 A</b>	<b>25-07-2022</b>
		<b>WO 2021125069 A1</b>	<b>24-06-2021</b>
-----			
<b>WO 2021171908 A1</b>	<b>02-09-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			
<b>WO 2018230739 A1</b>	<b>20-12-2018</b>	<b>BR 112019024401 A2</b>	<b>09-06-2020</b>
		<b>EP 3638201 A1</b>	<b>22-04-2020</b>
		<b>JP 7127966 B2</b>	<b>30-08-2022</b>
		<b>JP 2019001727 A</b>	<b>10-01-2019</b>
		<b>US 2020155426 A1</b>	<b>21-05-2020</b>
		<b>WO 2018230739 A1</b>	<b>20-12-2018</b>
-----			
<b>FR 3108511 A1</b>	<b>01-10-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			