

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ EMULSION STABILISEES PAR DES PARTICULES COMPOSITES AMPHIPHILES.

②② **Date de dépôt :** 17.12.14.

③③ **Priorité :**

⑥③ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

○ **Demande(s) d'extension :**

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

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande :** 24.06.16 Bulletin 16/25.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention :** 26.01.18 Bulletin 18/04.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② **Inventeur(s) :** CASSIN GUILLAUME, BIATRY
BRUNO et SANCHEZ ROMUALD.

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

⑦④ **Mandataire(s) :** L'OREAL Société anonyme.

FR 3 030 227 - B1



ÉMULSIONS STABILISÉES PAR DES PARTICULES COMPOSITES AMPHIPHILES

La présente invention concerne une émulsion ne contenant pas de tensioactif émulsionnant comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable au moins des particules composites comprenant un cœur comprenant au moins des particules organiques ou inorganiques A ; ledit cœur étant recouvert en surface, de manière continue ou discontinue, par une enveloppe comprenant au moins des particules B organiques ou inorganiques ; lesdites particules A et B ayant des polarités différentes.

La présente invention concerne également l'utilisation des particules composites telles que définies précédemment comme stabilisant d'émulsion, en particulier d'émulsion ne contenant pas de tensioactif émulsionnant, et plus particulièrement d'une émulsion huile-dans-eau. ne contenant pas de tensioactif émulsionnant.

La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique, consistant à appliquer sur la matière kératinique une émulsion telle que définie précédemment.

Dans le domaine cosmétique, il est classique de formuler des émulsions comme les émulsions huile-dans-eau (H/E). Ces émulsions sont tout particulièrement intéressantes pour leurs propriétés sensorielles. Toutefois, ces émulsions cosmétiques sont, d'une manière générale, stabilisées par des tensioactifs qui peuvent être un frein dans certaines applications. En effet les tensioactifs, en particulier en tant qu'agents émulsifiants (ou émulsionnants) peuvent avoir un impact sur la cosméticité des produits et le caractère poudré du dépôt, très apprécié par les consommateurs.. Ces tensioactifs sont également susceptibles de produire certains effets néfastes, tels qu'un effet collant, glissant ou savonnant.

Les émulsions liquide/liquide en particulier les émulsions huile-dans-eau (H/E) sont par nature instables, subissent un stress intense dû à l'évaporation de la phase volatile après application. Ce stress entraîne la coalescence des gouttes de la phase dispersée et le phénomène est d'autant plus marqué que l'interface est fluide et non cohésive, comme c'est le cas pour les tensio-actifs classiques. Cette instabilité ne permet pas de contrôler l'état du film résiduel après application et peut entraîner une dégradation de ses propriétés optiques (brillance, matité, absorption) et/ou sensorielles.

D'autre part, en raison de la nature du film résiduel, contenant une grande quantité de tensio-actif ou de polymère amphiphile, il est difficile de maintenir ses propriétés au cours du temps face à des stress tels que la sueur, le sébum, l'eau de mer dans le cas des produits de photoprotection.

Une solution au problème peut être apportée par l'utilisation de particules solides amphiphiles capables de s'adsorber à l'interface eau/huile et de stabiliser l'émulsion sans ajout de tensioactif. Il est particulièrement intéressant de disposer d'émulsions sans tensioactif pour limiter les problèmes d'innocuité et de

sensibilisation, et par ailleurs diminuer l'impact sur l'environnement. Ces systèmes, initialement décrits par Ramsden [Proc. Roy. Soc., 72, 156 (1903)] et Pickering [J. Chem. Soc., 91, 2001 (1907)] ont fait depuis l'objet de nombreux travaux [Colloidal Particles at Liquid Interface, Ed. B.P. Binks and T.S. Horozov, Cambridge University Press 2006].

Plusieurs exemples de particules ont été décrits tel que des nano-silices modifiées [Binks B.P., Langmuir, 16, 8622, (2000)], des morphologies de type « Janus » [Perro S., Coll. Surf. A, 332, 57, (2009)], ou « bol » [Nonomura Y., Langmuir, 27, 4557, (2011)], des argiles fonctionnalisées [Mejia A.F, Soft Matter, 8, 10245, (2012)], des amidons modifiés [Tan Y., Carbohydr. Polym., 88, 1358, (2012)], des composites microsphère/nanosphère [Fleming M., Chem. Mater., 13, 2210, (2001)]. Ces solutions techniques présentent cependant l'inconvénient d'être complexes à mettre en œuvre et ne permettent pas de contrôler/moduler le degré d'amphiphilie de la particule. Par ailleurs ces particules ne possèdent pas de propriétés intrinsèques (optiques ou sensorielles) intéressantes pour le domaine cosmétique.

Dans le domaine cosmétique plusieurs solutions ont été proposées pour stabiliser des émulsions notamment H/E à l'aide de particules solides. On a proposé dans les demandes de brevet US20110178207 et US20070209552, d'utiliser de la silice pyrogénée sub-micronique, ayant subi un traitement de surface. On a décrit dans le brevet FR2995784, l'utilisation de silicates de magnésium pour des compositions parfumantes ainsi que l'utilisation de la silice modifiée ou des argiles pour des compositions capillaires à agiter avant utilisation. Egalement dans le brevet FR2991180, de la silice sub-micronique pyrogénée a été proposée dans le brevet pour stabiliser des émulsions de rétinol. Des pigments micronisés de taille inférieure à 200nm ont également été proposés dans le brevet EP969802. Dans la demande de brevet WO2012/082065, il a été mentionné d'utiliser des microparticules d'amidon modifiées chimiquement ou thermiquement pour préparer des émulsions.

Des solutions de traitement des solides ne faisant pas appel à une liaison covalente comme vu plus haut, mais utilisant l'adsorption d'un tensioactif cationique ont été décrites dans les brevets EP2149361 et EP1958687 ainsi que la complexation avec un dérivé de cellulose, dans la demande de brevet WO09112836).

En général, les particules amphiphiles obtenues selon les techniques d'adsorption présentent les inconvénients suivants :

- les molécules adsorbées ont tendance à se détacher de la surface des particules amphiphiles selon les conditions environnementales au tour des particules, entraînant ainsi la perte dans le temps des propriétés amphiphiles desdites particules.
- il est difficile de contrôler le degré de surface modifiée en raison de l'utilisation de molécules adsorbées de petite taille.
- il est difficile de mesurer le degré de surface modifiée sans équipement adapté.

- les procédés de préparation des particules amphiphiles sont complexes à mettre en oeuvre. Par exemple, une étape de purification est nécessaire pour éliminer les molécules non adsorbées. De plus, dans certains cas, une étape de pulvérisation et/ou une étape de broyage peuvent être nécessaires pour préparer les particules amphiphiles (par exemple comme indiqué dans la demande JP-A-2011-83753). Il est difficile de contrôler les propriétés amphiphiles en ajustant cette étape de pulvérisation et/ou cette étape de broyage.

D'autre part, comme type de technique de modification de surface, il est connu de lier par liaison covalente de petites molécules aux particules. Par exemple, les particules de silice hydrophile peuvent être traitées par un agent de couplage silanique pour former un film hydrophobe qui est lié par liaison covalente à la surface des particules de silice. La surface traitée des particules de silice peut (Hyomen, Vol. 41, No. 6, p.28-34 (2003)). Là encore, le contrôle des propriétés amphiphiles des particules ainsi obtenues est difficile. De plus, il est souvent nécessaire de recourir à une étape de purification pour éliminer les réactifs n'ayant pas réagi. Il est difficile de contrôler le degré de surface modifiée en raison de l'utilisation de molécules adsorbées de petite taille.

Dans le brevet EP2643397, on a décrit l'utilisation de particules composites, de structure cœur/écorce, obtenues par polymérisation d'un monomère acrylique à la surface de particules à haut indice de réfraction. Ces particules possèdent des propriétés optiques de Soft Focus, cependant leur propriétés amphiphiles aux interfaces eau/huile et la possibilité de stabiliser des émulsions n'a pas été décrite ni suggérée.

Il subsiste donc un besoin de trouver de nouveaux systèmes stabilisants d'émulsions, faciles à préparer et permettant de réaliser des émulsions stables et respectueuses des matières kératiniques telles que la peau et à ce titre dénuées en tensioactifs émulsionnants sans les inconvénients évoqués précédemment et qui permettent de conférer de bonnes propriétés optiques (brillance, matité, absorption) et/ou de bonnes propriétés sensorielles.

De façon surprenante, la demanderesse a découvert que cet objectif pouvait être atteint en utilisant des particules composites comprenant un cœur comportant au moins des particules organiques ou inorganiques A ; ledit cœur étant recouvert en surface, de manière continue ou discontinue, par une enveloppe comportant au moins des particules B organiques ou inorganiques ; lesdites particules A et B ayant des polarités différentes.

Au cours de leurs recherches, les inventeurs ont découvert de manière surprenante des particules composites ayant des propriétés stabilisantes pour préparer des émulsions sans tensioactif notamment des émulsions huile-dans-eau aussi appelées émulsions Pickering. Ces particules peuvent être facilement préparées selon un procédé de mécanofusion chimique qui ne nécessite pas d'étape de purification et qui permet de contrôler les propriétés amphiphiles de ces particules composites.

Selon la présente invention, les particules de l'écorce sont solidement attachées à la surface des particules constituant le cœur, si bien qu'il est difficile pour les particules d'écorce de se détacher des particules de cœur, ce qui permet de manière remarquable, aux particules composites de conserver dans le temps leur propriétés amphiphiles.

La présente invention concerne également une émulsion ne contenant pas de tensioactif émulsionnant, et plus particulièrement une émulsion huile-dans-eau ne contenant pas de tensioactif émulsionnant et comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable au moins des particules composites comportant un cœur comprenant au moins des particules organiques ou inorganiques A ; ledit cœur étant recouvert en surface, de manière continue ou discontinue, par une enveloppe comportant au moins des particules B organiques ou inorganiques ; lesdites particules A et B ayant des polarités différentes.

Ainsi la présente invention a pour objet concerne l'utilisation desdites particules composites, comme agent stabilisant d'une émulsion, notamment d'une émulsion ne contenant pas tensioactif émulsionnant, et plus particulièrement d'une émulsion huile-dans-eau ne contenant pas tensioactif émulsionnant

La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique consistant à appliquer sur la matière kératinique une émulsion telle que définie précédemment.

Définitions

Au sens de la présente invention, on entend désigner par « émulsion », toute composition comprenant au moins deux phases liquides à température ambiante (20- 25°C) et non miscibles l'une dans l'autre ; l'une des deux phases étant dispersée dans l'autre phase sous forme de gouttelettes de manière à observer un mélange macroscopiquement homogène à l'œil nu. En particulier, les émulsions selon l'invention sont des émulsions huile-dans-eau (H/E) encore appelées émulsions directes.

Au sens de la présente invention, on entend désigner par «milieu physiologiquement acceptable», un milieu convenant à l'administration d'une composition par voie topique. Un milieu physiologiquement acceptable est un milieu sans odeur et/ou sans aspect désagréable, et qui est parfaitement compatible avec la voie d'administration topique.

Par "matière kératinique", on entend la peau (corps et visages), les lèvres, et/ou les phanères tels que les ongles.

Par « ne contenant pas de tensioactif émulsionnant », on entend par contenant moins de 1,00 % en poids, de préférence moins de 0,50 % en poids et encore mieux moins de 0,10 % en poids de tensioactif émulsionnant voire totalement exempté de tensioactif émulsionnant.

Au sens de la présente invention, on entend par « tensio-actif » une molécule amphiphile, c'est-à-dire qu'elle présente deux parties de polarité différente, en général l'une est lipophile (soluble dispersible dans une phase huileuse), l'autre est hydrophile (soluble ou dispersible dans l'eau). Les tensioactifs sont caractérisés par la valeur de leur HLB (Hydrophilic Lipophilic balance ou balance hydrophile-lipophile), la HLB étant le rapport entre la partie hydrophile et la partie lipophile dans la molécule. Le terme HLB est bien connu de l'homme du métier et est décrit par exemple dans "The HLB system. A time-saving guide to Emulsifier Selection" (published by ICI Americas Inc ; 1984). Pour les tensioactifs émulsionnants, la HLB va généralement de 3 à 8 pour la préparation des émulsions E/H et de 8 à 18 pour la préparation des émulsions H/E. La HLB du ou des tensioactifs utilisés selon l'invention peut être déterminée par la méthode de GRIFFIN ou la méthode de DAVIES.

Par «traitement cosmétique», on entend au sens de l'invention tout effet non-thérapeutique de parfumage, d'hygiène, de soin, de conditionnement ou de maquillage contribuant à l'amélioration du bien-être et/ou à l'embellissement et/ou la modification de l'aspect ou de l'odeur de la matière kératinique sur laquelle on applique ladite composition.

La présence des particules composites conformes à la présente invention s'avère ainsi particulièrement avantageuse pour améliorer la stabilité d'émulsions en particulier d'émulsions huile-dans-eau (encore appelées émulsions directes) », ainsi que la stabilité de compositions comprenant lesdites émulsions.

De façon tout aussi surprenante, il a été constaté que les compositions comprenant ces émulsions présentaient d'excellentes propriétés optiques telles qu'un effet matifiant, soft focus.

Il a également été mis en évidence que les particules composites conformes à la présente invention étaient particulièrement efficaces pour stabiliser lesdites interfaces phase huileuse/phase aqueuse, et former des émulsions fines et stables dans le temps. L'utilisation de ces particules composites permet donc de réduire les besoins en tensioactifs, en particulier les tensioactifs à caractères ioniques et/ou non-ioniques, et donc d'améliorer le confort d'utilisation des compositions comprenant l'émulsion selon l'invention.

PARTICULES COMPOSITES

Les particules composites conformes à l'invention comprennent un cœur comprenant au moins des particules organiques ou inorganiques A ; ledit cœur étant recouvert en surface, de manière continue ou discontinue, par une enveloppe (ou écorce) comprenant au moins des particules B organiques ou inorganiques ; lesdites particules A et B ayant des polarités différentes.

Les particules composites conformes à la présente invention, sont en particulier amphiphiles

Au sens de la présente invention, par « particules composites amphiphiles », on entend que les particules composites possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe ; lesdites parties hydrophile et hydrophobe ayant des polarités différentes permettant aux particules composites de s'assembler à l'interface entre l'eau et l'huile d'une composition comprenant de l'huile et de l'eau.

Par « particules hydrophiles », on entend que toutes les particules sont individuellement dispersées dans la phase aqueuse de telle sorte à ne pas former d'agrégat.

Par « particules hydrophobes », on entend que toutes les particules sont individuellement dispersées dans la phase huileuse de telle sorte à ne pas former d'agrégat.

On peut définir la polarité des particules A et B constituant les particules composites de l'invention à l'aide de l'échelle $E_T(30)$, établie en mesurant l'effet solvatochrome d'un colorant, tel que le 4-(2,4,6-triphenylpyridinium)-2,6-diphenylphenoxide (Reichardt's dye) au contact du matériau. On pourra se reporter à la publication de Dimroth et coll., [Justus Liebigs Annalen der Chemie, 661(1), 1–37, (1963)] pour le principe. Les valeurs $E_T(30)$ ont été déterminées pour différents matériaux notamment par Spange et coll., [Langmuir, 15(6), 2103-2111, (1999)], [J. Phys. Chem. B, 104(27), 6417-6428, (2000)], [“Natural Fibre Reinforced Polymer Composites from Macro to Nanoscales”, Old City Publishing, First Edition 2009, pages 47-72] et [Macromol. Rapid Commun. 21, 643–659 (2000)].

Le paramètre $E_T(30)$ (exprimé en kcal.mol^{-1}) varie entre 30,7 pour le Tetramethylsilane et 63,1 pour l'eau.

Si on définit ΔE comme étant la différence de polarité, selon l'échelle $E_T(30)$, entre le matériau A (cœur) et le matériau B (enveloppe), elle sera déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta E = E_T(30)_A - E_T(30)_B$$

On choisira dans le cadre de notre demande, les particules A et B de telle sorte que la différence soit supérieure à 2 et de préférence supérieure à 5.

Selon une forme particulière de l'invention, les particules composites ont de préférence une taille moyenne allant de 0,1 à 100 μm , plus préférentiellement de 0,5 à 15 μm , et plus particulièrement de 1 à 10 μm .

On entend par « taille moyenne des particules », le diamètre moyen sur 50% en volume des particules ($D[0,5]$) obtenu à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (ex. Mastersizer2000 de la Société Malvern)

Les particules composites conformes à l'invention peuvent être non sphériques ou non sphériques.

Par « sphériques », on entend que la particule présente un indice de sphéricité, c'est-à-dire le rapport entre son plus grand diamètre et son plus petit diamètre, inférieur à 1.2.

- 5 Par « non sphériques », on entend des particules en trois dimensions (longueur, largeur, épaisseur ou hauteur) pour lesquelles le rapport de la dimension la plus grande sur la plus petite dimension est supérieur à 1,2. Les dimensions des particules de l'invention sont évaluées par microscopie électronique à balayage et analyse d'image. Elles comprennent les particules de forme parallélépipédique
10 (surface rectangulaire ou carrée), discoïdale (surface circulaire) ou ellipsoïdale (surface ovale), caractérisées par trois dimensions : une longueur, une largeur et une hauteur. Quand la forme est circulaire, la longueur et la largeur sont identiques et correspondent au diamètre d'un disque, tandis que la hauteur correspond à l'épaisseur du disque. Quand la surface est ovale, la longueur et la
15 largeur correspondent respectivement au grand axe et au petit axe d'une ellipse et la hauteur correspond à l'épaisseur du disque elliptique formé par la plaquette. Quand il s'agit d'un parallélépipède, la longueur et la largeur peuvent être de dimensions identiques ou différentes : quand elles sont de même dimension, la forme de la surface du parallélépipède est carrée ; dans le cas contraire, la forme
20 est rectangulaire. Quant à la hauteur, elle correspond à l'épaisseur du parallélépipède.

Selon une première variante de l'invention, les particules composites conformes à l'invention comportent une enveloppe (ou écorce) continue à savoir entourant
25 toute la surface du cœur

Selon une deuxième variante de l'invention, les particules composites conformes à l'invention comportent une enveloppe (ou écorce) discontinue à savoir entourant de manière discontinue la surface du cœur. De façon préférentielle, de
30 10 à 90%, plus particulièrement de 10 à 70%, et encore plus particulièrement de 30 à 50% de la surface du cœur est recouverte par l'enveloppe.

Selon une forme particulière de l'invention, les particules A constituant le cœur des particules composites sont hydrophiles et les particules B constituant l'enveloppe sont hydrophobes.
35

Selon une autre forme particulière de l'invention, les particules A constituant le cœur des particules composites sont hydrophobes et les particules B constituant l'enveloppe sont hydrophiles.
40

Par « particules hydrophiles », on entend que toutes les particules sont individuellement dispersées dans la phase aqueuse de telle sorte à ne pas former d'agrégat.

45 Par « particules hydrophobes », on entend que toutes les particules sont individuellement dispersées dans la phase huileuse de telle sorte à ne pas former d'agrégat.

De façon préférentielle, le rapport en poids du cœur sur l'enveloppe des particules composites de l'invention varie de 70/30 à 99.9/0.1, plus préférentiellement de 80/20 à 99/1, et encore plus particulièrement de 90/10 à 99/1.

5 **Particules A pour le cœur**

La taille moyenne des particules A constituant le cœur des particules composites varie, de préférence, de 0,001 à 1000 μm , plus préférentiellement de 0,05 to 500 μm , plus particulièrement de 0,1 à 200 μm , encore plus particulièrement de 1 à 10 μm , ; et encore plus particulièrement de 0,1 à 1 μm ..

On entend par « taille moyenne des particules », la taille moyenne de 50% des particules en volume ($D[0,5]$), mesurée à 25°C à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (ex. Mastersizer2000 de la Société Malvern)

Selon une forme particulière de l'invention, la taille moyenne de 90% des particules en volume ($D[0,9]$), obtenu à 25°C à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (ex. Mastersizer2000 de la Société Malvern) peut varier de 2 à 7 μm , de préférence de 2 à 6 μm , et plus préférentiellement de 2 à 5 μm .

Les particules de cœur A conformes à l'invention peuvent être non sphériques ou non sphériques. Selon une forme particulière de l'invention, le rapport de la dimension la plus grande sur la plus petite dimension peut varier de 1 à 2,5, plus préférentiellement de 1 à 2, et encore plus particulièrement de 1 à 1,5.

Parmi les matériaux constituant les particules A du cœur des particules composite de l'invention, on peut citer

(i) les polymères poly(méth)acrylates et polyalkyl(meth)acrylates, réticulés ou non, notamment les polyméthacrylates de méthyle comme les produits vendus sous les noms commerciaux MR-7GC® par la société Soken, les produits SSX-101® et SSX-102® vendus par la société Sekisui Plastics Sekisui Plastics;

(ii) les élastomères d'organopolysiloxane réticulés tels que ceux décrits dans les brevets EP 242 219, EP 285 886, EP 765 656 et dans la demande JP-A-61-194009.

Par « élastomère d'organopolysiloxane » ou « élastomère de silicone », on entend un organopolysiloxane souple, déformable ayant des propriétés viscoélastiques et notamment la consistance d'une éponge ou d'une sphère souple. Son module d'élasticité est tel que ce matériau résiste à la déformation et possède une capacité limitée à l'extension et à la contraction. Ce matériau est capable de retrouver sa forme originelle suite à un étirement.

Ainsi, l'élastomère d'organopolysiloxane peut être obtenu par réaction d'addition réticulation de diorganopolysiloxane contenant au moins un hydrogène lié au silicium et de diorganopolysiloxane ayant des groupements à insaturation éthylénique liés au silicium, notamment en présence de catalyseur platine ; ou par

réaction de condensation réticulation déhydrogénation entre un diorganopolysiloxane à terminaisons hydroxyle et un diorganopolysiloxane contenant au moins un hydrogène lié au silicium, notamment en présence d'un organoétain ; ou par réaction de condensation réticulation d'un diorganopolysiloxane à terminaisons hydroxyle et d'un organopolysilane hydrolysable ; ou par réticulation thermique d'organopolysiloxane, notamment en présence de catalyseur organopéroxyde ; ou par réticulation d'organopolysiloxane par radiations de haute énergie telles que rayons gamma, rayons ultraviolet, faisceau électronique.

En particulier, l'élastomère de silicone utilisé dans la présente invention est choisi parmi des Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (Nom INCI).

On peut notamment citer les poudres vendues sous les dénominations « Dow Corning 9505 Powder », « Dow Corning 9506 Powder » par la société Dow Corning, ces poudres ont pour nom INCI : Dimethicone/vinyl Dimethicone Crosspolymer.

La poudre d'organopolysiloxane peut également être enrobée de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US 5,538,793. De telles poudres d'élastomères sont vendues sous les dénominations « KSP-100 », « KSP-101 », « KSP-102 », « KSP-103 », « KSP-104 », « KSP-105 » par la société Shin Etsu, et ont pour nom INCI : Vinyl Dimethicone/Methicone Silsesquioxane Crosspolymer. Comme exemples de poudres d'organopolysiloxane enrobées de résine silsesquioxane utilisables avantageusement selon l'invention, on peut citer notamment les élastomères d'organopolysiloxane de nom INCI VINYL DIMETHICONE / METHICONE SILSESQUIOXANE CROSSPOLYMER comme ceux vendus sous la référence commerciale « KSP-100 » de la société Shin Etsu.

(iii) les polysaccharides, en particulier les polysaccharides naturels ou d'origine naturelle.

Parmi les polysaccharides utilisables selon l'invention, on peut citer les amidons natifs ou modifiés.

Amidons natifs

Les amidons utilisables dans la présente invention sont plus particulièrement des macromolécules sous forme de polymères constitués de motifs élémentaires qui sont des unités anhydroglucose (dextrose), liées par liaisons $\alpha(1,4)$, de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$. Le nombre de ces motifs et leur assemblage permettent de distinguer l'amylose, molécule formée d'environ 600 à 1000 molécules de glucose chaînées linéairement, et l'amylopectine, polymère ramifié tous les 25 résidus glucoses environ (liaison $\alpha(1,6)$). La chaîne totale peut faire entre 10000 et 100000 résidus glucoses. L'amidon est décrit en particulier dans « KIRK-OTIMER

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3ème édition, volume 21, pages 492-507, Wiley Interscience, 1983 ». Les proportions relatives d'amylose et d'amylopectine, ainsi que leur degré de polymérisation, varient en fonction de l'origine botanique des amidons. En moyenne, un échantillon d'amidon natif est
5 constitué d'environ 25 % d'amylose et de 75 % d'amylopectine. Parfois, il y a présence de phytoglycogène (entre 0 % et 20 % de l'amidon), un analogue de l'amylopectine mais ramifié tous les 10 à 15 résidus glucose.

L'amidon peut se présenter sous forme de granules semi-cristallines :
10 l'amylopectine est organisée en feuillets, l'amylose forme une zone amorphe moins bien organisée entre les différents feuillets. L'amylose s'organise en une hélice droite à six glucoses par tour. Il se dissocie en glucose assimilable sous l'action d'enzymes, les amylases, d'autant plus facilement s'il se trouve sous forme d'amylopectine. En effet, la formation hélicoïdale ne favorise pas
15 l'accessibilité de l'amidon aux enzymes. Les amidons se présentent généralement sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide, dont la taille des particules élémentaires va de 3 à 100 microns. En le traitant par l'eau chaude, on obtient l'empois. Il est exploité dans l'industrie pour ses propriétés d'épaississant et de gélifiant.

20 Les molécules d'amidons utilisés dans la présente invention peuvent avoir comme origine botanique les céréales ou encore les tubercules. Ainsi, les amidons sont par exemple choisis parmi les amidons de maïs, de riz, de manioc, de tapioca, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois. Les amidons natifs sont
25 représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations C*Amilogel™, Cargill Gel™, C* Gel™, Cargill Gum™, DryGel™, C*Pharm Gel™ par la société Cargill, sous la dénomination Amidon de maïs par la société Roquette, et sous la dénomination Tapioca Pure par la société National Starch.

30 Amidons modifiés

Les amidons modifiés utilisés dans la composition de l'invention peuvent être modifiés par une ou plusieurs des réactions suivantes : pré-gélatinisation, dégradation (hydrolyse acide, oxydation, dextrinisation), substitution (estérification,
35 éthérification), réticulation (estérification), blanchiment.

De manière plus particulière, ces réactions peuvent être réalisées de la façon suivante :

- 40 - pré-gélatinisation en faisant éclater les granules d'amidon (par exemple séchage et cuisson dans un tambour sécheur) ;
- hydrolyse acide engendrant une rétrogradation très rapide au refroidissement ;
- oxydation par des oxydants forts (milieu alcalin, en présence d'hypochlorite de sodium NaOCl par exemple) conduisant à la dépolymérisation de la molécule d'amidon et à l'introduction de groupes carboxyle dans la molécule d'amidon
45 (principalement oxydation du groupe hydroxyle en C6) ;
- dextrinisation en milieu acide à haute température (hydrolyse puis repolymérisation) ;

- réticulation par des agents fonctionnels capables de réagir avec les groupes hydroxyles des molécules d'amidon qui vont ainsi être liées entre elles (par exemple avec des groupes glyceryl et/ou phosphate) ;

- 5 - estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en C1-C6 (acétyl), hydroxyalkylés en C1-C6 (hydroxyéthyl, hydroxypropyl), carboxyméthyl, octénylsuccinique.

- 10 On peut notamment obtenir par réticulation avec des composés phosphorés, des phosphates de monoamidon (du type Am-O-PO-(OX)₂), des phosphates de diamidon (du type Am-O-PO-(OX)-O-Am) ou même de triamidon (du type Am-O-PO- (O-Am)₂) ou leurs mélanges.

- 15 X désigne notamment les métaux alcalins (par exemple sodium ou potassium), les métaux alcalinoterreux (par exemple calcium, magnésium), les sels d'ammoniaque, les sels d'amines comme ceux de la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'amino-3 propanediol-1,2, les sels ammoniums issus des aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline.

- 20 Les composés phosphorés peuvent être par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium.

- 25 Les molécules d'amidon peuvent être issues de toutes les sources végétales d'amidon telles que notamment le maïs, la pomme de terre, l'avoine, le riz, le tapioca, le sorgho, l'orge ou le blé. On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus.

- 30 Les amidons modifiés sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations C*Tex-Instant (adipate pré-gélatinisé), C*StabiTex-Instant (phosphate pré-gélatinisé), C*PolarTex-Instant (hydroxypropylé pré-gélatinisé), C*Set (hydrolyse acide, oxydation), C*size (oxydation), C*BatterCrisp (oxydation), C*DrySet (dextrinisation), C*TexTM (adipate de diamidon acétylé), C*PolarTexTM (phosphate de diamidon hydroxypropylé), C* StabiTexTM (phosphate de
35 diamidon, phosphate de diamidon acétylé) par la société Cargill, par les phosphates de diamidon ou des composés riches en phosphate de diamidon comme le produit proposé sous les références PREJEL VA-70-T AGGL (phosphate de diamidon de manioc hydroxypropylé gélatinisé) ou PREJEL TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou PREJEL 200 (phosphate de
40 diamidon de manioc acétylé gélatinisé) par la Société AVEBE ou STRUCTURE ZEA de NATIONAL STARCH (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).

A titre d'exemples d'amidons oxydés, on utilisera notamment ceux commercialisés sous la dénomination C*size de la société Cargill.

- 45 Selon une forme particulière de l'invention, les particules A de cœur seront choisies parmi des polysaccharides ayant :

- un point de mouillage à l'huile (« wet point for oil ») d'au moins 25 ml/100g, de préférence allant de 35 à 600 ml/100g, et plus préférentiellement de 40 à 500 ml /100g et

5 - un point de mouillage à l'eau (« wet point for water ») d'au moins 50 mg/100g, de préférence de 100 à 600 ml/100g, et plus préférentiellement de 40 à 500 ml/100g.

Le terme « point de mouillage à l'huile » signifie la quantité nécessaire d'huile pour rendre les particules complètement imprégnées par l'huile, ce qui peut se manifester par la formation d'une pâte avec les particules testée. Il peut être

10 déterminé selon le protocole suivant :

- 2 g desdites particules est étalée avec une spatule sur une plaque de verre tout en ajoutant une huile telle qu'une huile ester comme l'isononyl isononanoate avec une viscosité à 25°C de 9 centipoises et une densité à 25°C de 0,853 g/ml.

15 - Lorsque les particules deviennent complètement imprégnées et commencent à former une pâte, le poids de l'huile ajouté est déterminé comme point de mouillage à l'huile ;

- Le point de mouillage à l'huile est calculé à partir de l'équation :

20
$$\text{Point de mouillage (ml/100g)} = \{(\text{poids de l'huile ajoutée})/2 \text{ g}\} \times 100 / \text{densité de l'huile}.$$

De façon similaire, le terme « point de mouillage à l'eau » signifie la quantité nécessaire d'huile pour rendre la particule complètement imprégnée par l'huile, ce qui peut se manifester par la formation d'une pâte avec la poudre testée. Il peut

25 être déterminé selon le protocole suivant :

- 2 g des particules sont étalées avec une spatule sur une plaque de verre tout en ajoutant de l'eau avec une densité de 0,998 g/ml.

30 - Lorsque les particules deviennent complètement imprégnées et commencent à former une pâte, le poids de l'eau ajoutée est déterminé comme point de mouillage à l'eau;

- Le point de mouillage à l'eau est calculé à partir de l'équation :

$$\text{Point de mouillage (ml/100g)} = \{(\text{poids de l'eau ajoutée})/2 \text{ g}\} \times 100 / \text{densité de l'eau}.$$

35 Il est préférable que le rapport du point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile des particules de polysaccharide constituant le cœur des particules composites soit inférieur ou égal à 5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 4, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 3, et encore plus particulièrement inférieur à 2.

40

Les celluloses et leurs dérivés peuvent être utilisés parmi les polysaccharides et, de manière préférentielle, lesdites celluloses seront poreuses.

45 La porosité des celluloses peut être déterminée par leur surface spécifique allant de 0,05 m²/g à 1,500 m²/g, plus préférentiellement de 0,1 m²/g à 1000 m²/g, et encore plus préférentiellement de 0,2 m²/g à 500 m²/g selon la méthode BET.

Selon une forme particulière de l'invention, la cellulose peut être du type I ou du type II ou tout équivalent. Les celluloses de type II seront utilisées à titre préférentiel.

- 5 Selon une forme particulière de l'invention, les particules de celluloses seront sphériques.

Les particules de cellulose, de préférence sphériques, peuvent être, par exemple, préparées selon le procédé suivant

10

(1) Une boue de carbonate de calcium, comme inhibiteur d'agrégation, est ajoutée à une solution alcaline de polymère anionique hydrosoluble et mélangée sous agitation.

15

(2) La viscose et la solution aqueuse ainsi obtenues dans l'étape (1) sont mélangées jusqu'à former une dispersion de fines particules de viscose.

20

(3) La dispersion de fines particules de viscose obtenue dans l'étape (2) est chauffée pour s'agréger dans la dispersion, puis neutralisée par un acide pour former des particules de cellulose.

(4) les fines de particules de cellulose sont séparées de la solution mère obtenue dans l'étape (3), puis lavées et séchées si nécessaire.

25

La viscose est la matière brute de la cellulose. On utilise de préférence une viscose ayant un gamma de 30 à 100% en poids et une concentration alcaline de 4 à 10% en poids. Comme polymère anionique hydrosoluble, on peut utiliser un sel de sodium de poly(acide acrylique), un sel de sodium d'acide polystyrène sulfonique. Le carbonate de calcium est utilisé pour empêcher la formation d'agrégats des particules de viscose dans la dispersion et pour diminuer la taille des particules de cellulose. Comme boue de carbonate de calcium, on peut mentionner le produit Tama Pearl TP-221GS® vendu par Okutama Kogyo Co., Ltd. in Japan.

30

35

Selon une forme particulière de l'invention, les dérivés de cellulose peuvent être choisis parmi les esters de cellulose et les éthers de cellulose.

40

Par " ester de cellulose " on entend un polymère constitué de (1-4) α séquences de cycles anhydroglucoses partiellement ou totalement estérifiés, l'estérification étant obtenue par réaction d'une ou toutes les fonctions hydroxyles libres desdits cycles anhydroglucoses avec un acide carboxylique, linéaire ou ramifié ou un dérivé d'acide carboxylique (chlorure d'acide ou anhydride d'acide) contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

45

De préférence, les esters de cellulose résultent de la réaction de quelques fonctions hydroxyle libres desdits cycles avec un acide carboxylique contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Avantageusement, les esters de cellulose sont choisis parmi les acétates de cellulose, les propionates de cellulose, les butyrates de cellulose, les isobutyrate de cellulose, les acetobutyrate de cellulose et les acétopropionates de cellulose, et leurs mélanges.

5

Ces esters de cellulose peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 3000 à 1000,000, de préférence de 10000 à 500000 et plus préférentiellement de 15000 à 300000.

10

Le terme "éther de cellulose" signifie un polymère constitué de (1-4) α séquences de cycles anhydroglucose partiellement ou totalement étherifiés, quelques-unes des fonctions hydroxyle desdits cycles étant substituées par un radical -OR, où R est de préférence un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

15

Les éthers de cellulose sont de préférence choisis parmi les alkyléthers de cellulose avec un groupe alkyle en C1-C4 tels que cellulose méthyl éther, cellulose propyl éther, cellulose isopropyl éther, cellulose butyl éther et cellulose isobutyl éther.

20

Ces éthers de cellulose peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 3000 à 1000,000, de préférence de 10000 à 500000 et plus préférentiellement de 15000 à 300000.

25

Comme particules de coeur A choisies parmi les particules sphériques de cellulose, on peut citer les produits commerciaux suivants vendus par la société Daito Kasei au Japon:

30

- Cellulobeads USF® (point de mouillage à l'huile 296,0 ml/100 g, point de mouillage 400,8 ml/100 g, rapport point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile 1,4) avec une taille de particule de 4 μ m (cellulose poreuse),

- Cellulobeads D-5® (point de mouillage à l'huile 49,8 ml/100 g, point de mouillage 205 ml/100 g, rapport point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile 4,1) avec une taille de particule de 10 μ m.

35

- Cellulobeads D-10® (point de mouillage à l'huile 44 ml/100 g, point de mouillage 164 ml/100 g, rapport point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile 4,1) avec une taille de particule de 15 μ m.

- MOISCELL PW D-5 XP® (point de mouillage à l'huile 58,6 ml/100 g, point de mouillage 281,5ml/100 g, rapport point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile 4,8) avec une taille de particule de 10 μ m (potassium succinate cellulose).

40

- MOISCELL PW D-50 XP® (point de mouillage à l'huile 39,9 ml/100 g, point de mouillage 160 ml/100 g, rapport point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile 4) avec une taille de particule de 50 μ m (potassium succinate cellulose).

45

Les produits Cellulobeads USF® and Cellulobeads D-5® sont préférentiels et plus particulièrement le produit Cellulobeads USF®.

(iv) les particules de polyamide.

Les particules de polyamide utilisées dans l'invention peuvent être celles vendues sous la dénomination "ORGASOL" par la Société ATOCHEM. Le procédé d'obtention de ces particules est par exemple celui décrit dans le document FR 2 619 385 ou dans le document EP 303530. Ces particules de polyamide sont

5 par ailleurs connues selon leurs différentes propriétés physico-chimiques sous le nom de "polyamide 12" (Nom INCI : nylon-12) ou "polyamide 6" (Nom INCI : nylon-6). Les particules utilisées dans l'invention peuvent également être celles vendues sous la dénomination SP500® par la Société KOB0.

10 (v) les particules de copolymère de styrène et d'acide (méth)acrylique ou l'une de ses (C1-C20)alkyl esters sous le nom INCI : Styrene/Acrylates Copolymer comme le produit vendu sous la dénomination commerciale Sunsphères Powder® par la société ROHM & HAAS, telles que celles décrites dans le brevet US5,663,213 et la demande EP1092421.

15 (vi) les polymethylsilsesquioxanes qui sont obtenus par hydrolyse et condensation de methyltrimethoxysilane comme les produits vendus sous les noms commerciaux AEC Silicone Resin Spheres® (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.), Belsil PMS MK® (Wacker Chemie AG) , Granpowder BU19®

20 (Grant Industries, Inc.), Gransil PSQ® (Grant Industries, Inc.), Gransil PSQ-W® (Grant Industries, Inc.), KMP-590® (Shin-Etsu Chemical Co.), KMP-599® (Shin-Etsu Chemical Co.) ,MSP-K050® (Nikko Rica Corporation), SilDerm SQ® (Active Concepts LLC), SilForm Flexible Resin®(Momentive Performance Materials), SilPearl 508® (Koda Corporation),Si-Tec PMS® (Ashland Inc.), Tospearl 2000®

25 Tospearl 120A®, Tospearl 130A®, Tospearl 145A®, Tospearl 1110A®, Tospearl 3000A®, Tospearl 2000B®, Tospearl 150KA® (Momentive Performance Materials).

(vii) les particules inorganiques ;

30 Parmi les particules inorganiques, on peut citer par exemple

- les oxydes métalliques comme les oxydes de zirconium, les oxydes de cérium, les oxydes de fer et les oxydes de titane,

- l'alumine,

35 - les silicates comme le talc, les argiles, le kaolin

- les particules de verre ;

- la silice (dioxyde de silicium).

- les carbonates de calcium ou de magnésium,

- les hydrogénocarbonates de magnésium,

40 - l'hydroxyapatite.

Parmi les particules de silice, on peut citer les particules de silices creuses sphériques comme les produits vendus sous les noms commerciaux Silica Beads SB 700®" and "Silica Beads SB 700" de la société Maprecos, "Sunspheres H-33®"and "Sunspheres H-51®" de la société Asahi Glas.

45

(vii) leurs mélanges.

Selon une forme particulière de l'invention, les particules B de cœur seront choisies parmi des particules organiques ou inorganiques hydrophiles.

Particules B pour l'enveloppe

5

La taille moyenne des particules constituant l'enveloppe des particules composites de l'invention peut être d'au moins 0,01 à 100 μm , plus préférentiellement de 0,05 à 50 μm , et plus particulièrement de 0,1 à 1 μm .

10 On entend par « taille moyenne des particules », la taille moyenne de 50% des particules en volume ($D[0,5]$), mesurée à 25°C à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (ex. Mastersizer2000 de la Société Malvern)

15 Les particules B conformes à l'invention peuvent être non sphériques ou non sphériques. Selon une forme particulière de l'invention, le rapport de la dimension de la plus grande sur la plus petite dimension peut varier de 1 à 2,5, plus préférentiellement de 1 à 2, et encore plus particulièrement de 1 à 1,5.

20 Parmi les matériaux constituant l'enveloppe des particules composites conformes à l'invention, on peut citer

(i) les polymethylsilsesquioxanes tels que ceux cités précédemment ;

25 (ii) les polymères poly(méth)acrylates réticulés ou non tels que ceux cités précédemment ;

(iii) les silices pyrogénées .

30 Les silices pyrogénées peuvent être hydrophiles ou lipophiles.

35 Les silices hydrophiles pyrogénées sont obtenues par pyrolyse en flamme continue à 1 000 °C du tétrachlorure de silicium (SiCl_4) en présence d'hydrogène et d'oxygène. Parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile utilisables selon la présente invention, on peut citer notamment celles vendues par la société DEGUSSA ou EVONIK DEGUSSA sous les dénominations commerciales AEROSIL® 90, 130, 150, 200, 300 et 380, ou encore par la société CABOT sous la dénomination Carbosil H5.

40 Les silices lipophiles pyrogénées peuvent être des silices pyrogénée traitées hydrophobes en surface. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

45

Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices

ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (8ème édition, 2000). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R812® par la société Degussa, CAB-O-SIL TS-530® par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica diméthyl silylate » selon le CTFA (8ème édition, 2000). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R972®, et Aerosil R974® par la société Degussa, CAB-O-SIL TS-610® et CAB-O-SIL TS-720® par la société Cabot.

(iv) les hydroxyapatites (Calcium Phosphate Hydroxide) comme les produits commerciaux vendus sous les noms Apatite Powder AD-1® (Advance Company, Ltd.), Hydroxysomes® (Laboratory Skin Care (LSC), Inc.), Pearl Apatite® (Mikimoto Pharmaceutical Co., Ltd.).

(v) les particules d'oxydes métalliques, enrobées ou non enrobées.

Elles peuvent être notamment choisies parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges. Selon l'invention, les particules d'oxyde de titane, enrobées ou non enrobées, sont particulièrement préférés.

De tels particules d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés sont en particulier décrits dans la demande de brevet EP-A- 0518 773. A titre de pigments commerciaux on peut mentionner les produits vendus par les sociétés SACHTLEBEN PIGMENTS, TAYCA, MERCK ET DEGUSSA.

Les particules d'oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non enrobés. Ils ont une taille moyenne de particule élémentaire inférieure ou égale à 0,5 µm, plus préférentiellement comprise entre 0,005 et 0,5 µm et encore plus préférentiellement comprise entre 0,01 et 0,2 µm, encore mieux entre 0,01 et 0,1 µm, et plus particulièrement entre 0,015 et 0,05 µm.

Les particules enrobées sont des particules qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

Les particules enrobées sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :

- de silice tels que le produit "SUNVEIL®" de la société IKEDA,
- de silice et d'oxyde de fer tels que le produit "SUNVEIL F®" de la société IKEDA,

- de silice et d'alumine tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA®" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la société TAYCA, "TIOVEIL" de la société TIOXIDE,
- d'alumine tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (B)®" et "TIPAQUE TTO-55 (A)®" de la société ISHIHARA, et "UVT 14/4" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,
- d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T®, MT 100 TX®, MT 100 Z®, MT-01®" de la société TAYCA, les produits "Solaveil CT-10 W®" et "Solaveil CT 100®" de la société UNIQEMA et le produit "Eusolex T-AVO®" de la société MERCK,
- de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit "MT-100 AQ®" de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S®" de la société TAYCA,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F®" de la société TAYCA,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit "BR 351®" de la société TAYCA,
- de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS®", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS®" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS®" de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone tels que le produit "STT-30-DS®" de la société TITAN KOGYO,
- de silice et traité par une silicone tel que le produit "UV-TITAN X 195®" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,
- d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (S)®" de la société ISHIHARA, ou "UV TITAN M 262®" de la société SACHTLEBEN PIGMENTS,
- de triéthanolamine tels que le produit "STT-65-S" de la société TITAN KOGYO,
- d'acide stéarique tels que le produit "TIPAQUE TTO-55 (C)®" de la société ISHIHARA,
- d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W®" de la société TAYCA,
- le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane vendu sous la dénomination commerciale "T 805®" par la société DEGUSSA SILICES,
- le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale "70250 Cardre UF TiO_2Si_3 ®" par la société CARDRE,
- le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC®" par la société COLOR TECHNIQUES.

Les particules d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendues par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B®", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHER sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW®", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination "UFTR®", par la société TOMEN

sous la dénomination "ITS®" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ®".

(vi) leurs mélanges.

5

Parmi les matériaux constituant les particules B , on peut également citer les poudres de poly-β-alanine, les poudres de polyéthylène; les poudres de tétrafluoroéthylène (Teflon®), les poudres de polyurée; les poudres de polyurethane telle que le copolymère d'hexaméthylène diisocyanate et de triméthylol vendu sous le nom "Plastic Powder D-400®" par Toshiki; les particules expansées creuses de polymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile comme le produit vendu sous le nom "Expancel®" par la société Expancel.

10

Selon une forme particulière de l'invention, les particules composites sont choisies parmi

15

- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthyl méthacrylate réticulé et dont l'enveloppe est constituée d'hydroxyapatite telles que celles vendues sous le nom PAC-2® par la société Sekisui Plastics ;

20

- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate réticulé et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée comme le produit vendu sous le nom commercial Micropearl M330® par la société Matsumoto Yushi ;

25

- les particules composites dont le cœur est constitué d'élastomère d'organopolysiloxane et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée comme les particules dont le cœur est constitué de Diméthicone/Vinyl Diméthicone Crosspolymer et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée comme le produit vendu sous le nom DC 9701 Cosmetic Powder® par Dow Corning (Nom INCI : Diméthicone/Vinyl Diméthicone Crosspolymer (and) Silica) ;

30

- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate réticulé et dont l'enveloppe est constituée de polyméthylsilsesquioxane comme le produit vendu sous le nom Silcrusta MK03® de KOB0 (Nom INCI Methyl Methacrylate Crosspolymer (and) Polymethylsilsesquioxane).

35

- les particules composites dont le cœur est constitué d'un polysaccharide, en particulier naturel ou d'origine naturelle et dont l'enveloppe est constituée de polyméthylméthacrylate ;

- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée ;

- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylsilsesquioxane et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée ;

40

- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate et dont l'enveloppe est constituée d'oxyde de titane; en particulier de d'oxyde de titane enrobé de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit « MT-100 AQ » de la société TAYCA,

45

Selon une forme particulière de l'invention, les particules composites conformes à l'invention sont des particules composites dont le cœur est constitué d'un polysaccharide, en particulier naturel ou d'origine naturelle et dont l'enveloppe est constituée de polyméthylméthacrylate.

Plus préférentiellement, on utilisera un polysaccharide ayant :

- un point de mouillage à l'huile (« wet point for oil ») d'au moins 25 ml/100g, de préférence allant de 35 à 600 ml/100g, et plus préférentiellement de 40 à 500

5 ml /100g et

- un point de mouillage à l'eau (« wet point for water ») d'au moins 50 mg/100g, de préférence de 100 à 600 ml/100g, et plus préférentiellement de 40 à 500 ml/100g.

10 Encore plus préférentiellement, on utilisera un polysaccharide dont le rapport du point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile des particules de polysaccharide constituant le cœur des particules composites est inférieur ou égal à 5,0, plus préférentiellement inférieur ou égal à 4, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 3,0, et encore plus particulièrement inférieur ou égal à 2,0.

15

Plus particulièrement, on utilisera une cellulose poreuse, et encore mieux une cellulose de type II.

PROCEDE DE PREPARATION

20

Les particules composites conformes à l'invention peuvent être fabriquées selon les techniques classiques de fabrication des particules composites à cœur et écorce (core/shell).

25 Selon un mode préférentiel de fabrication, les particules composites conformes à l'invention seront synthétisées selon une technique de revêtement à sec (sans milieu liquide) en particulier selon la technique de fusion mécano-chimique

30 Un procédé de fusion mécano-chimique consiste en un procédé dans lequel une puissance mécanique telle qu'une force de compression, une force de frottement ou de cisaillement est exercée sur une pluralité d'éléments provoquant la fusion desdits éléments.

35 Le procédé de fusion mécano-chimique peut être exercé avec un appareil comprenant une chambre rotative et une pièce interne fixée à un grattoir tel que l'appareil vendu sous le nom commercial Hosokawa Micron Corporation in Japan.

On utilisera de préférence un procédé d'hybridation par fusion mécano-chimique.

40 Le procédé d'hybridation a été développé dans les années 1980. Il s'agit d'un type de procédé de fusion mécano-chimique dans lequel une forte puissance mécanique est appliquée sur une pluralité de particules afin de provoquer une réaction mécano-chimique pour former des particules composites.

45 Selon le procédé d'hybridation, la puissance mécanique est produite par un rotor à haute vitesse pouvant avoir un diamètre allant de 10 cm à 1m et pouvant tourner à une vitesse allant de 1000 à 10000 tours/minutes. Le procédé d'hybridation peut être effectué à l'air ou sous atmosphère sèche. En effet, la

rotation à haute vitesse du rotor peut générer un flux d'air à haute vitesse à proximité du rotor. Des matériaux liquides peuvent être soumis au procédé d'hybridation en présence de matériaux solides.

5 Le procédé d'hybridation peut être mis en œuvre en utilisant un système d'hybridation vendu sous le nom commercial Nara Machinery, dans lequel au moins deux types de particules, généralement des particules à noyau et de fines
10 particules, sont introduites dans un hybrideur équipé d'un rotor à haute vitesse ayant une pluralité de lames dans une chambre sèche, et les particules sont dispersées dans la chambre et une énergie mécanique et thermique est produite sur les particules (compression, frottement et cisaillement) pendant une période courte telle que de 1 à 10 minutes et de préférence de 1 à 5 minutes. Comme
15 résultat, un type de particules (fines particules) intégré ou fixé sur un autre type de particules (ie. particules à noyau) pour former des particules composites. Il est préférable que les particules soient soumises à un traitement électrostatique par exemple en les secouant pour former un « mélange ordonné » dans lequel un type de particules est étalé pour recouvrir l'autre type de particules. Le procédé d'hybridation peut être mis en œuvre en utilisant un composeur Theta vendu par Tokujin Corporation.

20

Le procédé d'hybridation peut être mis en œuvre en utilisant un appareil du type Composi Hybrid ou Mechano Hybrid vendu par Nippon Coke.

ÉMULSIONS

25

La présente invention concerne une émulsion ne contenant pas de tensioactif émulsionnant comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable au moins les particules telles que définies précédemment.

30 Les émulsions conformes à l'invention sont du type Pickering à savoir qu'elles sont stabilisées par des charges qui sont les particules composites telles que définies précédemment.

35 Selon une forme particulièrement préférée, les émulsions selon l'invention sont des émulsions huile-dans-eau (ou émulsion directe) à savoir comprenant une phase aqueuse continue et une phase huileuse dispersée dans ladite phase aqueuse sous forme de gouttelettes d'huile formant un mélange macroscopiquement homogène à l'œil nu.

40 La taille moyenne des gouttelettes d'huile, observée à température ambiante (25°C) à la loupe binoculaire est de préférence de 5 à 600 µm et plus préférentiellement de 100 à 500 µm.

45 De façon préférentielle, les particules composites de l'invention seront présentes dans les émulsions à des concentrations allant de 0,1 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les émulsions huile-dans-eau conformes à la présente invention peuvent être préparées à température ambiante (25°C), selon un procédé de préparation comprenant :

- 5 a) la dispersion des particules composites dans la phase aqueuse, sous agitation ; et
- b) l'introduction de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation ; et
- c) éventuellement ajout d'autres ingrédients ; et
- 10 d) mélange sous agitation jusqu'à la formation de l'émulsion et l'obtention d'un mélange macroscopiquement homogène.

L'invention concerne donc un procédé de préparation d'une émulsion huile-dans-eau sans tensioactif émulsionnant telle que définie précédemment, comprenant au moins les étapes suivantes :

- 15 a) la dispersion, à température ambiante (20-25°C) des particules composites dans la phase aqueuse, sous agitation ; et
- b) l'introduction de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation ; et
- c) éventuellement l'ajout d'autres ingrédients ; et
- 20 d) le mélange sous agitation jusqu'à la formation de l'émulsion et l'obtention d'un mélange macroscopiquement homogène.

PHASE AQUEUSE

- 25 La phase aqueuse d'une composition selon l'invention comprend de l'eau et éventuellement un solvant hydrosoluble.

L'eau peut être notamment une eau florale, une eau minérale et/ou une eau de source comme l'Eau de Vichy, l'Eau de Lucas ou l'Eau de la Roche Posay.

- 30 Par « solvant hydrosoluble », on désigne dans la présente invention un composé liquide à température ambiante et miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C et pression atmosphérique).

- 35 Les solvants hydrosolubles utilisables dans la composition de l'invention peuvent en outre être volatils.

- 40 Parmi les solvants hydrosolubles pouvant être utilisés dans la composition conforme à l'invention, on peut citer notamment les mono-alcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol et l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol et le dipropylène glycol, les cétones en C₃ et C₄ et les aldéhydes en C₂-C₄.

- 45 La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente dans la composition en une teneur allant de 5 % à 95 %, mieux de 30 % à 80 % en poids, de préférence de 40 % à 75 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

Selon une autre variante de réalisation, la phase aqueuse d'une composition selon l'invention peut comprendre au moins un polyol en C₂-C₃₂.

5 Par « polyol », il faut comprendre, au sens de la présente invention, toute molécule organique comportant au moins deux groupements hydroxyle libres.

De préférence, un polyol conforme à la présente invention est présent sous forme liquide à température ambiante.

10 Un polyol convenant à l'invention peut être un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant sur la chaîne alkyle au moins deux fonctions –OH, en particulier au moins trois fonctions –OH, et plus particulièrement au moins quatre fonctions –OH.

15 Les polyols convenant avantageusement pour la formulation d'une composition selon la présente invention sont ceux présentant notamment de 2 à 32 atomes de carbone, de préférence 3 à 16 atomes de carbone.

20 Avantageusement, le polyol peut être par exemple choisi parmi l'éthylèneglycol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le 1,3 propanediol, le butylène glycol, l'isoprène glycol, le pentylène glycol, l'héxylène glycol, le glycérol, les polyglycérols, tels que les oligomères du glycérol comme le diglycérol, les polyéthylènes glycols, et leurs mélanges.

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit polyol est choisi parmi l'éthylèneglycol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le glycérol, les polyglycérols, les polyéthylènes glycols, et leurs mélanges.

Selon un mode particulier, la composition de l'invention peut comprendre au moins du propylène glycol.

30

PHASE HUILEUSE

35 Au sens de l'invention, la phase grasse inclut tout corps gras liquides, généralement des huiles (aussi appelée phase grasse liquide ou huileuse), ou solides à l'image des cires ou composés pâteux (aussi appelée phase grasse solide).

Au sens de l'invention, une phase grasse liquide est encore nommée phase huileuse et comprend au moins une huile.

40

On entend par « *huile* », tout corps gras sous forme liquide à température ambiante à pression atmosphérique.

45 Une phase huileuse convenant à la préparation des compositions cosmétiques selon l'invention peut comprendre des huiles hydrocarbonées, siliconées, fluorées ou non, ou leurs mélanges.

Les huiles pourront être volatiles ou non volatiles.

Elles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Selon une variante de réalisation, les huiles d'origine végétale sont préférées.

5 Au sens de la présente invention, on entend par « huile non volatile », une huile ayant une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa.

Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

10 On entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.

On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone.

15 Les huiles peuvent éventuellement comprendre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, par exemple, sous la forme de radicaux hydroxyles ou acides.

20 Par « *huile volatile* », on entend, au sens de l'invention, toute huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est un composé cosmétique volatil, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, notamment ayant une
25 pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1 300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

Huiles volatiles

30 Les huiles volatiles peuvent être hydrocarbonées, ou siliconées.

On peut notamment citer parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C_8 - C_{16} , l'isododécane, l'isodécane,
35 l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, les esters ramifiés en C_8 - C_{16} comme le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. De préférence, l'huile volatile hydrocarbonée est choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, en particulier parmi l'isododécane, l'isodécane,
40 l'isohexadécane, et est notamment l'isohexadécane.

On peut également citer les alcanes linéaires volatils comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier de 10 à 15 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes de carbone, par exemple tels que le n-
45 dodécane (C_{12}) et le n-tétradécane (C_{14}) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C_{11}) et de n-

tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO 2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles siliconées, on peut citer les huiles volatiles siliconées linéaires telles que l'hexamethyldisiloxane, l'octamethyltrisiloxane, le decamethyltetrasiloxane, le tetradecamethylhexasiloxane, l'hexadecamethylheptasiloxane et le dodecaméthylpentasiloxane.

Comme huiles volatiles siliconées cycliques, on peut citer l'hexamethylcyclotrisiloxane, l'octamethylcyclotetrasiloxane, le decamethylcyclopentasiloxane et le dodecamethylcyclohexasiloxane. Cyclohexasiloxane, Cyclopentasiloxane.

Huiles non volatiles

Les huiles non volatiles peuvent, notamment, être choisies parmi les huiles hydrocarbonées, fluorées et/ou les huiles siliconées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam®, le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone, comme le dicapryl ether,
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C4 à C24, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel,
- les esters de synthèse, comme les huiles de formule R₁COOR₂, dans laquelle R₁ représente un reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée, notamment, ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R₁ + R₂ soit ≥ 10. Les esters peuvent être, notamment, choisis parmi les esters d'alcool et d'acide gras, comme par exemple, l'octanoate de cétostéaryle, les esters de l'alcool isopropylique, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocetyle, les esters hydroxylés, comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, les ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque, comme le

néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, les esters de l'acide isononanoïque, comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, les alkyl benzoates en C12-C15 ,

- les esters de polyols et les esters du pentaérythritol, comme le tétrahydroxystéarate/tétraisostéarate de dipentaérythritol,
- les huiles siliconés non phénylées, comme par exemple les poldimethylsiloxanes, les , et
- les huiles siliconés phénylées, comme par exemple les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, les diméthicones ou phényltriméthicone de viscosité inférieure ou égale à 100 cSt, la triméthylpentaphényltrisiloxane, et leurs mélanges ; ainsi que les mélanges de ces différentes huiles.

Un autre corps gras pouvant être présent dans la phase huileuse peut être, par exemple :

- un acide gras choisi parmi les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ;
- une cire choisi parmi les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ;
- une gomme choisie parmi les gommes de silicone (diméthiconol),
- un composé pâteux, comme les composés siliconés polymériques ou non, les esters d'un glycérol oligomère, le propionate d'arachidyle, les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés,
- et leurs mélanges.

De préférence, une composition selon l'invention comprend des huiles choisies parmi les alcools gras, les esters de synthèse d'acide gras et les huiles siliconées et leurs mélanges, plus particulièrement choisies parmi le stéarate d'isocétyle, le myristate d'isopropyle les alkylbenzoates en C12-C15, l'octyldodécanol, la cyclohexasiloxane, les polydimethylsiloxanes, et leurs mélanges.

Une composition selon l'invention peut comprendre de 5 % à 95 % en poids, mieux de 5 % à 40 % en poids, de préférence de 7 % à 35 % en poids d'huile(s) par rapport au poids total de ladite composition.

ADDITIFS

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre en plus des actifs additionnels cosmétiques et dermatologiques.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent comprendre des adjuvants cosmétiques choisis parmi choisis parmi les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les agents hydratants, les vitamines, des bactéricides, les conservateurs, les filtres solaires, les polymères, les parfums,

les charges organiques ou inorganiques ; les agents épaississants , les agents gélifiants ou de mise en suspension, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique pour ce type d'application.

- 5 Comme épaississants, on peut citer les polymères carboxyvinyliques tels que les Carbopols (Carbomers) et les Pemulen (Copolymère acrylate/C10-C30-alkylacrylate) ; les polyacrylamides comme par exemple les copolymères réticulés vendus sous les noms Sepigel 305 (nom C.T.F.A. : polyacrylamide/C13-C14 isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom C.T.F.A. : acrylamide / sodium acryloyldimethyltaurate copolymer / isohexadecane / polysorbate 80) par la
10 société Seppic ; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Clariant sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS » (nom
15 CTFA : ammonium polyacryloyldimethyl taurate ou le SIMULGEL 800 commercialisé par la société SEPPIC (nom CTFA : sodium polyacryloyldimethyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate) ; les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyethyl acrylate comme le SIMULGEL NS et le SEPINOV EMT 10 commercialisés par la société SEPPIC ; les dérivés
20 cellulotiques tels que l'hydroxyéthylcellulose ; les polysaccharides et notamment les gommes telles que la gomme de Xanthane ; et leurs mélanges.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de maquillage de la peau du visage et/ou du corps et/ou
25 des lèvres et/ou des ongles.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produit de soin, d'hygiène, et/ou de protection solaire pour la peau du visage et/ou du corps, et/ou des lèvres, et/ou pour les ongles, de
30 consistance liquide à semi-liquide, telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, gel-crèmes, des pâtes.

Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

35 Les compositions selon l'invention sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur matières kératiniques sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation.

40 Les dispositifs convenant à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517.

45 Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés, le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le

diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 Les expressions « *compris entre ... et ...* » et « *allant de ... à ...* » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

10 Dans la description et les exemples, les pourcentages sont des pourcentages pondéraux. Les ingrédients sont mélangés, dans l'ordre et dans les conditions facilement déterminés par l'homme de l'art.

EXEMPLES

Exemple . 1 : Émulsion H/E

15	Phase A	
	Particules de Methyl Methacrylate Crosspolymer (and) Hydroxyapatite (PAC-2®, Sekisui Plastics)	1 g
	Eau déminéralisée	66,5 g
20	Phase B	
	Hydrogenated polyisobutene	7g
	Cyclohexasiloxane	6g
	Isocetyl stearate	7g
	Phase C	
25	Gomme de xanthane	0,5 g
	Eau déminéralisée	10 g
	Éthanol	2 g

30 A température ambiante (25°C), on a dispersé 1g de particules PAC-2 dans 66,6g d'eau déminéralisée (phase A) à l'aide d'une pale (Heidolph RZR2041) puis on a introduit lentement la phase B en maintenant l'agitation à 300 rpm pendant 1h. La phase C a été ensuite ajoutée sous faible agitation. On a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 300µm mesuré à l'aide d'une loupe binoculaire.

Exemple. 2 : Émulsion H/E

	Phase A	
40	Particules de methyl methacrylate crosspolymer (and) silica (Micropearl M330®, Matsumoto Yushi)	1 g
	Eau déminéralisée	66,5 g
	Phase B	
	Hydrogenated polyisobutene	7g
	Cyclohexasiloxane	6g
45	Isocetyl stearate	7g
	Phase C	
	Gomme de xanthane	0,5 g
	Eau déminéralisée	10 g

Éthanol

2 g

Selon le même protocole que l'exemple. 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes
5 d'huile de diamètre moyen 500µm.

Exemple 3 : Émulsion H/E

Phase A

10	Particules de Vinyl Dimethicone Crosspolymer (and) Silica (DC 9701 Cosmetic Powder, Dow Corning)	1 g
	Eau déminéralisée	42,2 g
	Glycerin	7 g
	Propylene glycol	2 g
15	Phase B	
	Dimethicone (viscosité: 10 cst)	7 g
	Dimethicone (viscosité: 5 cst)	4 g
	Phase C	
	Biosaccharide Gum-1	2 g
20	Eau déminéralisée	24,3 g
	Polyacryldimethyltauramide	0,5 g
	Éthanol	10 g

Selon le même protocole que l'exemple 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes
25 d'huile de diamètre moyen 100µm.

Exemple. 4 : Émulsion H/E

30	Phase A	
	Particules de methyl methacrylate crosspolymer (and) polymethylsilsesquioxane (Silcrusta MK03, KOB0)	1 g
	Eau déminéralisée	66,5 g
	Phase B	
35	Dimethicone (viscosité: 10 cst)	20 g
	Phase C	
	Gomme de xanthane	0,5 g
	Eau déminéralisée	10 g
	Éthanol	2 g

40 Selon le même protocole que l'exemple. 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes
d'huile de diamètre moyen 350µm.

45

Exemples de particules obtenues par mécanofusion :

Exemple	Cœur	Enveloppe	Ratio en poids cœur /enveloppe
MFP-1	Cellulose (10µm) (Cellulobeads D-5, Daito)	Acrylates Copolymer (0,35µm) (MP-2200, Soken)	97,5/2,5
MFP-2	Cellulose (10µm) (Cellulobeads D-5, Daito)	Acrylates Copolymer (0,35µm) (MP-2200, Soken)	91,6/8,4
MFP-3	Methyl methacrylate crosspolymer (1,5µm) (SSX-101, Sekisui Plastics)	Silica (Aerosil 200, Evonik)	97,7/2,3
MFP-4	Methyl methacrylate crosspolymer (1,5µm) (SSX-101, Sekisui Plastics)	Silica (Aerosil 200, Evonik)	96,1/3,9
MFP-5	Methyl methacrylate crosspolymer (1,5µm) (SSX-101, Sekisui Plastics)	Silica (Aerosil 200, Evonik)	94,4/5,6
MFP-6	Polymethylsilsesquioxane (4,5µm) (Tospearl 145A, Momentive)	Silica (Aerosil 200, Evonik)	95,3/4,7
MFP-7	Methyl methacrylate crosspolymer (6µm) (MR-7GC, Soken)	Silica (Aerosil 200, Evonik)	98,9/1,1
MFP-8	Methyl methacrylate crosspolymer (2,5µm) (SSX-102, Sekisui Plastics)	Titanium dioxyde (MT-100AQ, Taica)	94,4/5,6

5 Mode préparatoire

Pour chaque exemple, les composants indiqués dans le tableau ci-dessus ont été mélangés dans le rapport en poids indiqué dans le même tableau dans un sac en plastique que l'on secoue pendant quelques minutes. Le mélange a été ensuite placé dans un dispositif d'hybridation vendu sous le nom commercial Nara Machinery® avec un rotor tournant à 8000 tours /minutes (vitesse linéaire de 100 m/s) pendant 3 minutes pour obtenir les pigments composites.

Exemple.5 : Émulsion H/E

	Phase A	
	Particules composites MFP-1	1 g
5	Eau déminéralisée	66,5 g
	Phase B	
	Hydrogenated Polyisobutene	7g
	Cyclohexasiloxane	6g
	Isocetyl stearate	7g
10	Phase C	
	Gomme de xanthane	0,5 g
	Eau déminéralisée	12 g

15 Selon le protocole de l'exemple 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 300 µm

Exemple.6 : Émulsion H/E

20	Phase A	
	Particules composites MFP-2	1 g
	Eau déminéralisée	66,5 g
	Phase B	
	Dimethicone (10cst)	20 g
25	Phase C	
	Gomme de xanthane	0,5 g
	Eau déminéralisée	12 g

30 Selon le protocole de l'exemple 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen de 500µm.

Exemple.7 : Émulsion H/E

35	Phase A	
	Particules composites MFP-3	1 g
	Eau déminéralisée	66,5 g
	Phase B	
	Isopropyl myristate	20 g
40	Phase C	
	Gomme de xanthane	0,5 g
	Eau déminéralisée	12 g

45 Selon le protocole de l'exemple 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 260 µm.

Exemple.8 : Émulsion H/E

Phase A

Particules composites MFP-4

1 g

5 Eau déminéralisée

66,5 g

Phase B

Hydrogenated Polyisobutene

20 g

Phase C

Gomme de xanthane

0,5 g

10 Eau déminéralisée

12 g

Selon le protocole de l'exemple 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 250 µm.

15

Exemple.9 : Émulsion H/E

Phase A

Particules composites MFP-5

1 g

20 Eau déminéralisée

66,5 g

Phase B

Hydrogenated polyisobutene

20 g

Phase C

Gomme de xanthane

0,5 g

25 Eau déminéralisée

12 g

Selon le protocole de l'exemple 1, on a obtenu une émulsion huile-dans-eau stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 250 µm.

30

Exemple 10 à 12 : Émulsions H/E

Tableau 1

Exemple 10 (invention)	Exemple 11 (hors invention)	Exemple 12 (hors invention)
Particules composites MFP-6 de cœur en Polymethylsilsesquioxane (Tospearl 145A®) et d'une enveloppe en silice pyrogénée (Aerosil 200®)	Particules de silice pyrogénée (Aerosil 200®)	Particules de Polymethylsilsesquioxane (4,5µm) (Tospearl 145A®)

35

Support commun

Phase A

Particules selon tableau 1

0,5 g

5 Eau déminéralisée

39,5 g

Phase B

Hydrogenated polyisobutene

3,5g

Cyclohexasiloxane

3g

Isocetyl stearate

3,5g

10

A température ambiante (25°C), on a dispersé par retournement dans un tube à essai, 0,5g de particules dans 39,5g d'eau déminéralisée (phase A) puis on a introduit la phase B. L'émulsification a été réalisée par agitation manuelle pendant 30s.

15

Après 24 heures à température ambiante (25°C), on a constaté que seule l'exemple 10 selon l'invention réalisée avec les particules composites MFP-6 était stable, tandis que les émulsions 11 et 12 réalisées avec le cœur seul (Tospearl 145A) ou l'écorce seule (Aerosil 200) étaient instables (forte coalescence et système biphasé).

20

Exemple 13 : Émulsion H/E

Phase A

25 Eau déminéralisée

39,5 g

Glycérol

7 g

Propylène Glycol

2 g

Particules MFP-2

1 g

Phase B

30 Dimethicone (10 cst)

7 g

Dimethicone (5 cst)

4 g

Phase C

Biosaccharide Gum-1

2 g

Phase D

35 Ammonium Polyacryloyldimethyl taurate

0,5 g

Eau déminéralisée

26,3 g

Phase E

Phenoxyethanol

0,7 g

Éthanol

10 g

40

A température ambiante (25°C), on a dispersé 1g de particules MFP-2 dans la phase A à l'aide d'une pale (Heidolph RZR2041) pendant 5 min. à 300 rpm, puis on a introduit lentement la phase B en maintenant l'agitation à 300 rpm pendant 1h. La phase C a été ensuite ajoutée sous faible agitation, puis successivement la phase D et E. On a obtenu une émulsion H/E stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 150µm.

45

Exemple 14 : Émulsion H/E avec tensioactif émulsionnant (hors invention)

Phase A		
	Eau déminéralisée	38,8 g
5	Glycérol	7 g
	Propylène Glycol	2 g
Phase B		
	Diméthicone (10 cst)	7 g
	PEG-12 Diméthicone (tensioactif émulsionnant)	0,7 g
10	Diméthicone (5 cst)	4 g
Phase C		
	Biosaccharide Gum-1	2 g
Phase D		
	Ammonium Polyacryloyldiméthyl taurate	0,5 g
15	Eau déminéralisée	26,3 g
Phase E		
	Phenoxyethanol	0,7 g
	Éthanol	10 g
Phase F		
20	Particules MFP-2	1 g

Selon le protocole de l'exemple 16, on a obtenu une émulsion H/E stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 50µm.

25

Mesure de la matité / Brillance

Protocole de mesure de la matité d'une composition

La brillance d'un dépôt résultant de l'application d'une composition peut être communément mesurée selon diverses méthodes, telle que celle utilisant un Brillancemètre Byk Micro TRI gloss 60°.

30

Principe de la mesure à l'aide de ce Brillancemètre

L'appareil éclaire l'échantillon à analyser selon une certaine incidence et mesure l'intensité de la réflexion spéculaire.

35

L'intensité de la lumière réfléchie dépend du matériau et de l'angle d'illumination. Pour des matériaux non ferreux (peinture, plastique), l'intensité de lumière réfléchie s'accroît avec l'angle d'illumination. Le reste de lumière incidente pénètre dans le matériau et selon la teinte de la couleur, il est soit absorbé en partie soit diffusé.

40

Les résultats de mesure du réflectomètre ne sont pas basés sur la quantité de lumière incidente mais sur un étalon en verre noir et poli d'indice de réfraction défini.

45

La mesure est normalisée par rapport à un étalon interne et ramenée à une valeur sur 100 : Pour cet étalon standard, la valeur de mesure est fixée à 100 unités de brillant (calibrage).

- 5 Plus la valeur mesurée est proche de 100 plus l'échantillon est brillant. L'unité de mesure est l'Unité de brillance(UB).

- 10 L'angle d'illumination utilisé influence grandement la valeur du réflectomètre. Pour pouvoir bien différencier des surfaces très brillantes et mates, la normalisation a défini 3 géométries, ou 3 domaines de mesure.

Protocole de test

- 15 a- Sur une carte de contraste de marque Erichsen Type 24/5®, étaler une couche de 30µm d'épaisseur humide de la composition dont on cherche à évaluer la brillance moyenne, à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre le fond blanc et le fond noir de la carte.
- b- Laisser sécher pendant 24 heures à 37 °C.
- 20 c- Mesurer la brillance sous un angle de 60° sur le fond absorbant mat blanc (3 mesures) à l'aide d'un Brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

Composition	Brillance 60°
Exemple 13	UB = 10,5 ± 0,9
Exemple 14	UB = 20,8 ± 0,8

- 25 On a constaté que les particules composites possédaient des propriétés matifiantes qui sont maximisées lorsqu'elles étaient utilisées pour stabiliser l'interface huile/eau.

Exemple 15 : Émulsion H/E

30

Phase A

Particules composites MFP-7

1 g

Eau déminéralisée

66,5 g

Phase B

35 Glycine Soya Oil

20 g

Phase C

Gomme de xanthane

0,5 g

Eau déminéralisée

12 g

- 40 Selon le même protocole que l'exemple 1, on a obtenu une émulsion H/E stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 50 µm.

Exemple 16 : Émulsion H/E

Phase A		
	Particules composites MFP-8	1 g
5	Eau déminéralisée	66,5 g
Phase B		
	Isopropyl myristate	20 g
Phase C		
	Gomme de xanthane	0,5 g
10	Eau déminéralisée	12 g

Selon le même protocole que l'exemple 1, on a obtenu une émulsion H/E stable après 24 heures à température ambiante (25°C) avec des gouttes d'huile de diamètre moyen 500 µm.

15

REVENDEICATIONS

1. Emulsion comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable au moins des particules composites comportant un cœur comprenant au moins des particules A organiques ou inorganiques ; ledit cœur étant recouvert, de manière continue ou discontinue, d'une enveloppe comportant au moins des particules B organiques ou inorganiques ; lesdites particules A et B ayant des polarités différentes ; lesdites particules composites étant susceptibles d'être obtenues par mécano-fusion chimique ; ladite émulsion contenant moins de 0.50% de tensioactif émulsionnant.
2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les matériaux A et B présentent une différence de polarité $\Delta E = E_T(30)A - E_T(30)B$ supérieure à 2 et de préférence supérieure à 5.
3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, où les particules composites ont une taille moyenne allant de 0,1 à 100µm, plus préférentiellement de 0,5 à 15µm, et plus particulièrement de 1 à 10µm.
4. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le rapport en poids du cœur sur l'enveloppe des particules composites de l'invention varie de 70/30 à 99.9/0.1, plus préférentiellement de 80/20 à 99/1, et encore plus particulièrement de 90/10 à 99/1.
5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le matériau constituant les particules A du cœur des particules composites est choisi parmi
- (i) les polymères poly(méth)acrylates réticulés ou non ;
 - (ii) les élastomères d'organopolysiloxane réticulés ;
 - (iii) les polysaccharides naturels ou d'origine naturelle ;
 - (iv) les particules de polyamide.
 - (v) les particules de copolymère de styrène et d'acide (méth)acrylique ou l'une de ses (C1-C20)alkyl esters ;
 - (vi) les polymethylsilsesquioxanes ;
 - (vii) les particules inorganiques ;
 - (viii) leurs mélanges.
6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le matériau constituant les particules B de l'enveloppe des particules composites est choisi parmi :
- (i) les polymethylsilsesquioxanes ;
 - (ii) les polymères poly(méth)acrylates réticulés ou non ;
 - (iii) les silices pyrogénées ;
 - (iv) les hydroxyapatites ;
 - (v) les particules d'oxyde métallique, enrobées ou non enrobées, et plus particulièrement d'oxyde de titane ;
 - (vi) l'alumine.

(vii) leurs mélanges.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les particules composites sont choisies parmi :

- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthyl méthacrylate réticulé et dont l'enveloppe est constituée d'hydroxyapatite;
- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate réticulé et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée ;
- les particules composites dont le cœur est constitué d'élastomère d'organopolysiloxane et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée en particulier, les particules dont le cœur est constitué de Diméthicone/Vinyl Diméthicone Crosspolymer dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée ;
- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate réticulé et dont l'enveloppe est constituée de polyméthylsilésquioxane ;
- les particules composites dont le cœur est constitué de polysaccharide, en particulier naturel ou d'origine naturelle et dont l'enveloppe est constituée de polyméthylméthacrylate ;
- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée ;
- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylsilésquioxane et dont l'enveloppe est constituée de silice pyrogénée ;
- les particules composites dont le cœur est constitué de polyméthylméthacrylate et dont l'enveloppe est constituée d'oxyde de titane; en particulier de d'oxyde de titane enrobé de silice, d'alumine et d'acide alginique.

8. Emulsion selon la revendication 7, où les particules composites sont des particules composites dont le cœur est constitué de polysaccharide, en particulier naturel ou d'origine naturelle et dont l'enveloppe est constituée de polyméthylméthacrylate .

9. Emulsion selon la revendication 8, où le polysaccharide a :

- un point de mouillage à l'huile d'au moins 25 ml/100g, de préférence allant de 35 à 600 ml/100g, et plus préférentiellement de 40 à 500 ml /100g et
- un point de mouillage à l'eau d'au moins 50 mg/100g, de préférence de 100 à 600 ml/100g, et plus préférentiellement de 40 à 500 ml/100g et, de préférence un rapport du point de mouillage à l'eau/point de mouillage à l'huile inférieur ou égal à 5, plus préférentiellement inférieur ou égal à 4, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 3, et encore plus particulièrement inférieur à 2.

10. Emulsion selon la revendication 9, où le polysaccharide est une cellulose poreuse, et encore mieux une cellulose de type II.

11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les particules composites sont présentes à des concentrations allant de 0,1 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est une émulsion huile-dans-eau.

5 **13.** Procédé de préparation d'une émulsion huile-dans-eau selon la revendication 12, comprenant au moins les étapes suivantes :

a) la dispersion, à température ambiante (20-25°C) des particules composites telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans la phase aqueuse, sous agitation ; et

10 b) l'introduction de la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation lentement la phase B ; et

c) éventuellement l'ajout d'autres ingrédients ; et

d) le mélange sous agitation jusqu'à la formation de l'émulsion et l'obtention d'un mélange macroscopiquement homogène.

15 **14.** Utilisation des particules composites telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, comme stabilisant d'émulsion, en particulier comme stabilisant d'émulsion contenant moins de 0.50% en poids de tensioactif émulsionnant, et plus particulièrement, comme stabilisant d'émulsion huile-dans-eau contenant moins de 0.50% en poids de tensioactif émulsionnant.

20 **16.** Procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique consistant à appliquer sur la matière kératinique une émulsion telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

25

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☒ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

DATABASE WPI Week 201132 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-E35422 XP002743091, & JP 2011 083753 A (SAN NOPCO CO LTD)
28 avril 2011 (2011-04-28)

DATABASE WPI Week 200660 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-582673 XP002743092, & JP 2006 219437 A (KAO CORP)
24 août 2006 (2006-08-24)

WO 2014/184224 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL])
20 novembre 2014 (2014-11-20)

WO 2014/161722 A1 (OREAL [FR])
9 octobre 2014 (2014-10-09)

EP 2 325 261 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP])
25 mai 2011 (2011-05-25)

WO 03/047541 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]; ARAI TA)
12 juin 2003 (2003-06-12)

WO 2012/069291 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; CAO JIAN)
31 mai 2012 (2012-05-31)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT

N° d'enregistrement national : 1462576

N° de publication : 3030227

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES