

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT UN COMPLEXE POLYIONIQUE À BASE D'ACIDE HYALURONIQUE ET UN POLYMÈRE SUPERABSORBANT.

②② Date de dépôt : 28.10.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ 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 : 03.05.24 Bulletin 24/18.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 01.11.24 Bulletin 24/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MITSUDA Shinobu, ISOJIMA Tatsushi
et OHSHIMA - YAMAMOTO Mariko.

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

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION COMPRENANT UN COMPLEXE POLYIONIQUE À BASE D'ACIDE HYALURONIQUE ET UN POLYMÈRE SUPERABSORBANT

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une composition comprenant un complexe polyionique et un polymère superabsorbant, ainsi qu'un processus cosmétique utilisant la composition.

CONTEXTE DE L'ART

[0002] L'acide hyaluronique est un glucosaminoglycane prédominant que l'on trouve dans la peau. Ainsi, les fibroblastes synthétisent principalement des collagènes, des glycoprotéines matricielles autres que des collagènes (fibronectine, laminine), des protéoglycanes et de l'élastine. Les kératinocytes, quant à eux, synthétisent principalement des glycosaminoglycanes sulfatés et de l'acide hyaluronique. L'acide hyaluronique est également appelé hyaluronane (HA).

[0003] L'acide hyaluronique est présent à l'état libre dans l'épiderme et dans le derme et est responsable de la turgescence de la peau. Ce polysaccharide peut en fait retenir un grand volume d'eau, correspondant à 1000 fois son poids. En ce sens, l'acide hyaluronique joue un rôle important dans l'augmentation des quantités d'eau liée dans les tissus, ainsi que dans les propriétés mécaniques de la peau et dans la formation de rides.

[0004] L'acide hyaluronique est grandement utilisé comme ingrédient cosmétique en raison de ses effets hydratants élevés.

[0005] Le document WO 2021/125069 divulgue un complexe polyionique qui peut être composé d'au moins un polymère cationique et d'au moins un polymère anionique, le polymère anionique étant sélectionné parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés.

DIVULGATION DE L'INVENTION

[0006] Il a été constaté qu'une composition comprenant un complexe polyionique à base d'acide hyaluronique peut devenir instable au fil du temps et que la composition peut exercer des effets relativement limités sur le contrôle du sébum.

[0007] Ainsi, un objectif de la présente invention est de proposer une composition stable comprenant un complexe polyionique à base d'acide hyaluronique avec des effets de contrôle du sébum renforcés.

[0008] L'objectif ci-dessus de la présente invention peut être atteint par une composition, comprenant :

[0009] (a) au moins un polymère cationique ;

- [0010] (b) au moins un polymère anionique ;
- [0011] (c) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci ;
- [0012] (d) au moins un polymère superabsorbant ; et
- [0013] (e) de l'eau,
- [0014] dans laquelle
- [0015] le (b) polymère anionique est choisi parmi les acides hyaluroniques et leurs dérivés, et
- [0016] le (d) polymère superabsorbant est sous la forme de particules d'une taille moyenne de particule de 5 μm à 500 μm , de préférence 10 μm à 400 μm , et plus préférentiellement 15 μm à 300 μm .
- [0017] Le (a) polymère cationique peut avoir au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement sélectionnée dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle.
- [0018] Le (a) polymère cationique peut être sélectionné dans le groupe consistant en les cyclopolymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallylammonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkyl ammonium, les (co)polyamines telles que les chitosans et les (co)polylysines, les (co)polyacides aminés cationiques tels que le collagène, les polymères de cellulose cationique et leurs sels.
- [0019] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0020] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins deux acides hyaluroniques de poids moléculaires différents, de préférence un premier acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 100 kDa ou moins et un second acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 500 kDa ou plus, et de préférence un premier acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 50 kDa ou moins et un second acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 1000 kDa ou plus, en tant que les (b) polymères anioniques.
- [0021] La quantité du (des) (b) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0022] Le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs pKa ou un (des) sel(s) de celui-ci peut être un acide organique ou des sels de celui-ci, de préférence un

acide organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou un (des) sels de celui-ci et, plus préférentiellement, l'acide phytique ou des sels de celui-ci.

[0023] La quantité du (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs pKa ou de sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0024] Le (d) polymère superabsorbant peut être choisi parmi les polymères (méth)acryliques ou (méth)acrylates réticulés, des amidons greffés avec un (des) polymère(s) acrylique(s) ou acrylate(s) et leurs mélanges.

[0025] La quantité du (d) polymère absorbant dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0026] La quantité de (e) l'eau dans la composition selon la présente invention peut être de 50 % à 95 % en poids, de préférence de 60 % à 90 % en poids et, plus préférentiellement, de 70 % à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0027] Le pH de la composition selon la présente invention peut être de 3 à 9, de préférence de 3,3 à 8,0 et, plus préférentiellement, de 3,5 à 8.

[0028] La composition selon la présente invention peut comprendre en outre (f) au moins une huile.

[0029] La composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique, de préférence, une composition cosmétique pour la peau et plus préférentiellement, une composition cosmétique de soin de la peau.

[0030] La présente invention concerne également un processus cosmétique pour une substance kératineuse telle que la peau, comprenant :

[0031] l'application sur la matière kératineuse de la composition selon la présente invention ;
et

[0032] le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la substance kératineuse.

Meilleur mode de réalisation de l'invention

[0033] Après des recherches minutieuses, les inventeurs ont découvert qu'il était possible de proposer une composition stable comprenant un complexe polyionique à base d'acide hyaluronique avec des effets de contrôle du sébum renforcés.

[0034] Ainsi, la composition selon la présente invention comprend :

[0035] (a) au moins un polymère cationique ;

[0036] (b) au moins un polymère anionique ;

[0037] (c) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa

ou sel(s) de celui-ci ;

[0038] (d) au moins un polymère superabsorbant ; et

[0039] (e) de l'eau,

[0040] dans laquelle

[0041] le (b) polymère anionique est choisi parmi les acides hyaluroniques et leurs dérivés, et

[0042] le (d) polymère superabsorbant est sous la forme de particules d'une taille moyenne de particule de 5 μm à 500 μm , de préférence 10 μm à 400 μm , et plus préférentiellement 15 μm à 300 μm .

[0043] La composition selon la présente invention est stable pendant une longue période. La composition est stable même si elle inclut de l'huile ou des huiles.

[0044] La composition selon la présente invention peut offrir d'excellents effets de contrôle du sébum. Par exemple, le film formé par la composition selon la présente invention peut absorber le sébum ou l'huile et le maintenir dans le film même pendant une longue période. Les effets de contrôle du sébum peuvent conduire à des effets optiques mats sur une substance kératineuse telle que la peau.

[0045] En outre, la composition selon la présente invention peut être appliquée sans former d'aggrégations qui peuvent se présenter sous la forme de nouilles.

[0046] En outre, la composition selon la présente invention peut offrir des effets cosmétiques, tels que des effets hydratants, basés sur l'acide hyaluronique ou ses dérivés.

[0047] En outre, la composition selon la présente invention pourrait être moins collante. Par exemple, le caractère collant de la composition selon la présente invention comportant de l'acide hyaluronique comme ingrédient formant un complexe polyionique, pourrait être réduit en comparaison à une composition comportant de l'acide hyaluronique sans former un complexe polyionique.

[0048] La composition, le processus et les autres propriétés selon la présente invention seront décrits de manière plus détaillée ci-après.

[0049] [Complexe polyionique]

[0050] La composition selon la présente invention inclut (a) au moins un polymère cationique, (b) au moins un polymère anionique et (c) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci, comme expliqué ci-dessous.

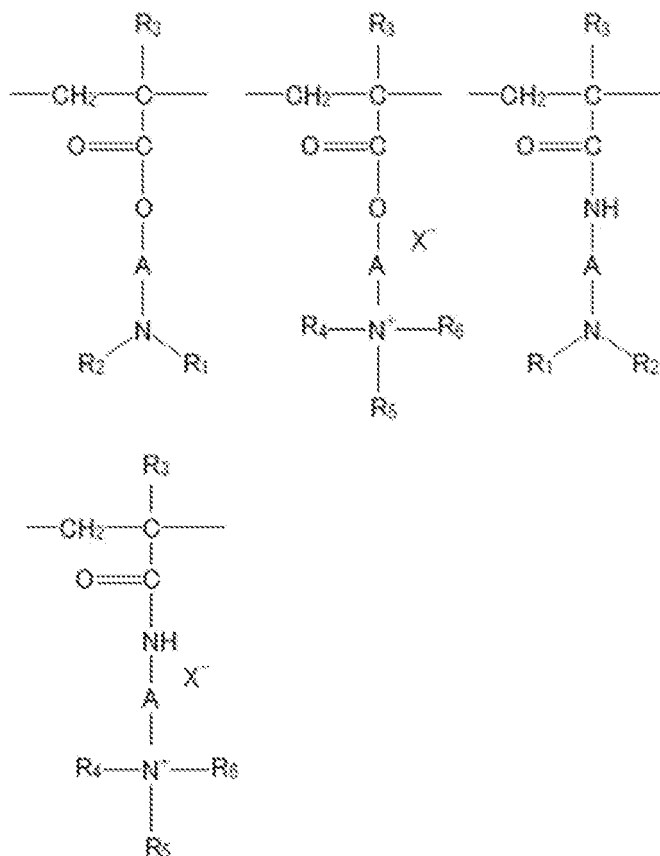
[0051] Les ingrédients (a), (b) et (c) cités ci-dessus peuvent former un complexe polyionique. Le complexe polyionique peut prendre la forme d'une particule. Deux types de particules différents ou plus peuvent être présents en combinaison. Ainsi, un seul type de particule ou une combinaison de différents types de particules peut être présent dans la composition selon la présente invention.

[0052] Si le complexe polyionique est sous la forme de particule, la taille de la particule peut

être comprise entre 5 nm et 100 μm , de préférence de 100 nm à 50 μm , plus préférentiellement, de 200 nm à 40 μm et, encore plus préférentiellement, de 500 nm à 30 μm . On peut mesurer une taille de particule inférieure à 1 μm par une méthode de diffusion dynamique de la lumière et on peut mesurer une taille de particule supérieure à 1 μm au microscope optique. Cette taille de particule peut être basée sur le diamètre moyen en nombre.

- [0053] La quantité de particule(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0054] Par ailleurs, la quantité de particule(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0055] La quantité de(s) particule(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0056] Si la composition selon la présente invention comprend (f) au moins une huile, expliquée ultérieurement, une pluralité de particules peut être présente à l'interface entre (e) l'eau et (f) l'huile. Ainsi, les particules peuvent stabiliser une émulsion. Par exemple, si (e) l'eau constitue une phase continue et que (f) l'huile constitue des phases dispersées, les particules peuvent former une émulsion H/E qui peut être similaire à une émulsion dite de Pickering.
- [0057] En variante, une pluralité de particules peut former une capsule ayant une portion creuse. La (f) huile peut être présente dans la portion creuse. En d'autres termes, la (f) huile peut être incorporée dans la capsule. La paroi de la capsule peut être composée d'une couche continue ou d'un film formé à partir des particules. Sans souhaiter en faire une théorie, on pense que les particules peuvent être réorganisées à l'interface entre (e) l'eau et (f) l'huile pour former spontanément une capsule ayant une portion creuse pour inclure (f) l'huile. Par exemple, une phase continue constituée de (e) l'eau et de phases dispersées constituées avec (f) l'huile peut former une émulsion H/E qui peut également être similaire à une émulsion dite de Pickering.
- [0058] Cela signifierait que la particule elle-même est amphiphile. La particule elle-même est insoluble dans l'huile ou l'eau.
- [0059] (Polymère cationique)
- [0060] La composition selon la présente invention peut comprendre (a) au moins un polymère cationique. Deux types différents de polymères cationiques ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère cationique ou une combinaison de différents types de polymères cationiques peuvent être utilisés.

- [0061] Le (a) polymère cationique a une densité de charge positive. La densité de charge du (a) polymère cationique peut être comprise entre 0,01 meq/g et 20 meq/g, de préférence entre 0,05 et 15 meq/g et, plus préférentiellement, entre 0,1 et 10 meq/g.
- [0062] Il peut être préférable que le poids moléculaire du (a) polymère cationique soit égal ou supérieur à 500, de préférence égal ou supérieur à 1 000, plus préférentiellement égal ou supérieur à 2 000, et encore plus préférentiellement égal ou supérieur à 3 000. Sauf indication contraire dans les descriptions, on entend par « poids moléculaire » un nombre de poids moléculaire moyen.
- [0063] Le (a) polymère cationique peut avoir au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement sélectionnée dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle. Le terme « groupe amino » (primaire) signifie ici un groupe -NH_2 .
- [0064] Le (a) polymère cationique peut être un homopolymère ou un copolymère. Par « copolymère », on entend aussi bien les copolymères obtenus à partir de deux sortes de monomères que ceux obtenus à partir de plus de deux sortes de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois sortes de monomères.
- [0065] Le (a) polymère cationique peut être choisi parmi les polymères cationiques naturels et synthétiques. Des exemples non limitatifs de (a) polymères cationiques sont donnés ci-après.
- [0066] (1) Des homopolymères et copolymères dérivés d'esters et d'amides acryliques ou méthacryliques et comprenant au moins un motif choisi parmi les motifs des formules suivantes :



[0067] dans laquelle :

[0068] R_1 et R_2 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrogène et alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple les groupes méthyle et éthyle ;

[0069] R_3 , qui peut être identique ou différent, est choisi parmi l'hydrogène et le CH_3 ;

[0070] les symboles A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple de 2 à 3 atomes de carbone et des groupes hydroxyalkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

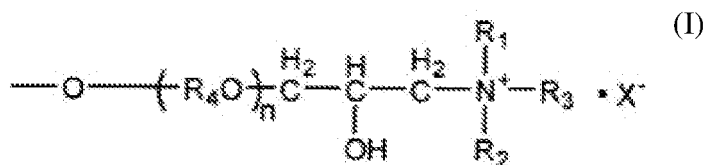
[0071] R_4 , R_5 et R_6 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et des groupes benzyle, et dans au moins un mode de réalisation, des groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et

[0072] X est un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique, tels que les anions méthosulfates et les halogénures, par exemple le chlorure et le bromure.

[0073] Les copolymères de la famille (1) ci-dessus peuvent également comprendre au moins un motif dérivé de comonomères qui peuvent être choisis parmi les acrylamides, les méthacrylamides, les diacétone acrylamides, les acrylamides et les méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote avec ($\text{C}_1\text{-C}_4$) des groupes alkyle inférieurs, des groupes

dérivés d'acides acryliques ou méthacryliques et de leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone et le vinylcaprolactame et des esters de vinyle.

- [0074] Voici quelques exemples de copolymères de la famille (1) :
- [0075] copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés avec du sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle,
- [0076] copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits, par exemple, dans la Demande de brevet européen N° 0 080 976,
- [0077] copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- [0078] copolymères de méthacrylate ou d'acrylate de vinylpyrrolidone/dialkylaminoalkyl quaternisés ou non, décrits, par exemple, dans les Brevets français N° 2 077 143 et 2 393 573,
- [0079] terpolymères de méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone,
- [0080] copolymères de vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyldiméthylamine, copolymères de vinylpyrrolidone/diméthylaminopropylméthacrylamide quaternisés et
- [0081] polymères réticulés de sels de méthacryloyloxy(C₁-C₄)alkyltri(C₁-C₄)alkylammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation d'acrylamide avec du méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du chlorure de méthyle, l'homo- ou copolymérisation étant suivie d'une réticulation avec un composé contenant une insaturation oléfinique, en particulier le méthylènebisacrylamide.
- [0082] (2) Des polymères de cellulose cationiques tels que des dérivés d'éther de cellulose comprenant un ou plusieurs groupes ammonium quaternaire décrits, par exemple, dans le brevet français N° 1 492 597, tels que les polymères vendus sous les noms « JR » (JR 400, JR 125, JR 30M) ou « LR » (LR 400, LR 30M) par la société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupe triméthylammonium.
- [0083] Il est préférable que les polymères de cellulose cationiques aient au moins un groupe ammonium quaternaire, de préférence un groupe trialkylammonium quaternaire et, plus préférentiellement, un groupe triméthylammonium quaternaire.
- [0084] Le groupe ammonium quaternaire peut être présent dans un groupe ammonium quaternaire pouvant être représenté par la formule chimique suivante (I) :

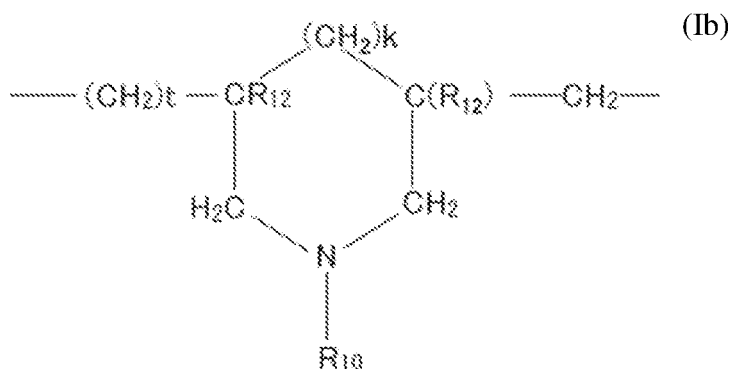
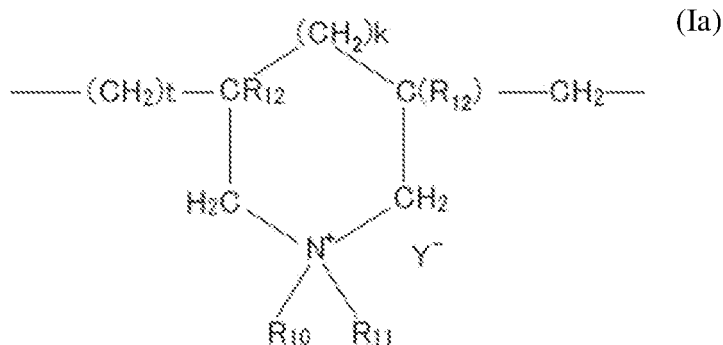


- [0085] dans laquelle
- [0086] chacun des groupes R₁ et R₂ désigne un groupe alkyle C₁-C₃, de préférence un groupe méthyle ou éthyle et, plus préférentiellement, un groupe méthyle,
- [0087] R₃ désigne un groupe alkyle C₁-C₂₄, de préférence un groupe méthyle ou éthyle et, plus préférentiellement, un groupe méthyle,
- [0088] X⁻ désigne un anion, de préférence un halogénure et, plus préférentiellement, un chlorure,
- [0089] n désigne un nombre entier compris entre 0 et 30, de préférence entre 0 et 10 et, plus préférentiellement, égal à 0, et
- [0090] R₄ désigne un groupe alkylène en C₁-C₄, de préférence un groupe éthylène ou propylène.
- [0091] La liaison éther la plus à gauche (-O-) dans la formule chimique ci-dessus (I) peut se fixer au cycle du sucre du polysaccharide.
- [0092] Il est préférable que le groupe contenant l'ammonium quaternaire soit -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-N⁺(CH₃)₃.
- [0093] (3) Des polymères de cellulose cationiques tels que les copolymères cellulosiques et les dérivés de cellulose greffés avec un monomère soluble dans l'eau d'ammonium quaternaire et décrits, par exemple, dans le Brevet U.S. No. 4,131,576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, par exemple, les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- et hydroxypropylcelluloses greffés, avec, par exemple, un sel choisi parmi les sels de méthacryloyl-ethyltriméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium et de diméthylallylammonium.
- [0094] Les produits commerciaux correspondant à ces polymères incluent, par exemple, les produits vendus sous les noms « Celquat® L 200 » et « Celquat® H 100 » par la société National Starch.
- [0095] (4) Des Polysaccharides cationiques non cellulosiques décrits dans les brevets U.S. N° 3,589,578 et 4,031,307, tels que les gommes de guar comprenant des groupes trialkylammonium cationiques, de l'acide hyaluronique cationique et du chlorure de dextrane hydroxypropyl trimonium. Des gommes de guar modifiées avec un sel, par exemple le chlorure, de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (chlorure de guar hydroxypropyltrimonium) peuvent également être utilisées.
- [0096] Ces produits sont vendus, par exemple, sous les noms commerciaux JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C15, JAGUAR® C17 et JAGUAR® C162 par la société MEYHALL.
- [0097] (5) Des polymères comprenant des unités de pipérazinyl et des groupes alkylène ou

hydroxyalkylène divalents comprenant des chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues avec au moins une entité choisie parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, les cycles aromatiques et hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans les brevets français N° 2 162 025 et 2 280 361.

- [0098] (6) Des polyamino-amides solubles dans l'eau préparés, par exemple, par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyamino-amides étant éventuellement réticulés avec une entité choisie parmi les épihalohydrines ; les diépoxydes ; les dianhydrides ; les dianhydrides insaturés ; les dérivés biinsaturés ; les bishalo-hydrines ; les bisazetidiniums ; les bishaloacydidiamines ; les halogénures de bisalkyle ; les oligomères résultant de la réaction d'un composé difonctionnel qui est réactif avec une entité choisie parmi les bishalo-hydrines ; les bisazetidiniums, les bishaloacyl-diamines, les halogénures de bisalkyle ; les épihalohydrines ; les dihydroxydes et les dérivés de bisinsaturés ; l'agent de réticulation étant utilisé dans une quantité allant de 0,025 à 0,35 mole par groupe amine de polyaminoamides ; ces polyaminoamides étant facultativement alkylés ou, s'ils comprennent au moins une fonction de amine tertiaire, il peuvent être quaternisés. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans les brevets français N° 2 252 840 et 2 368 508.
- [0099] (7) Des dérivés polyamino-amides résultant de la condensation de polyamines de polyalkylène avec des acides polycarboxyliques, suivis de l'alkylation avec des agents difonctionnels, par exemple, des polymères d'acide adipique/dialkylaminohydroxyalkyldialkylènetriamine dans lesquels le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, tels que les groupes méthyle, éthyle et propyle, et le groupe alkylène comprend de 1 à 4 atomes de carbone, tels qu'un groupe éthylène. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans le brevet français N° 1 583 363. Dans au moins un mode de réalisation, ces dérivés peuvent être choisis parmi des polymères d'acide adipique/diméthylaminohydroxypropyldiéthylènetriamine.
- [0100] (8) Des polymères obtenus par réaction d'une polyamine polyalkylène comprenant deux groupes amine primaires et au moins un groupe amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et des acides aliphatiques dicarboxyliques saturés comprenant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire de la polyamine polyalkylène par rapport à l'acide dicarboxylique peut varier de 0,8:1 à 1,4:1 ; le polyamino amide résultant de cette réaction avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire de l'épichlorhydrine par rapport au groupe amine secondaire de la polyamino amide allant de 0,5:1 à 1,8:1. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans les Brevet U.S. N° 3,227,615 et 2,961,347.
- [0101] (9) Des cyclopolymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallyl-ammonium, tels que les homopolymères et copolymères comprenant, en tant que

constituant principal de la chaîne, au moins un motif choisi parmi les motifs de formules (Ia) et (Ib) :



[0102] dans laquelle :

[0103] k et t, qui peuvent être identiques ou différents, sont égaux à 0 ou 1, la somme k+t étant égale à 1 ;

[0104] R₁₂ est choisi parmi les groupes hydrogène et méthyle ;

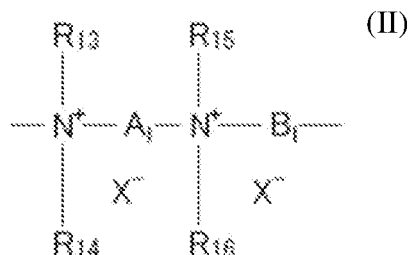
[0105] R₁₀ et R₁₁, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, des groupes d'hydroxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle comprend, par exemple, de 1 à 5 atomes de carbone et des groupes amidoalkyle inférieurs (C₁-C₄), ou R₁₀ et R₁₁ peuvent former, avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, des groupes hétérocycliques tels que le pipéridinyl et le morpholinyl et

[0106] Y' est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate et phosphate. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans le brevet français N°2 080 759 et dans son certificat d'addition 2 190 406.

[0107] Dans un mode de réalisation, R₁₀ et R₁₁, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0108] Parmi ces polymères, on peut citer, notamment, le chlorure de (co)polydiallyldialkyl ammonium tel que l'homopolymère de chlorure de diméthyl-diéthylammonium vendu sous le nom « MERQUAT® 100 » par la société CALGON (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères du chlorure de diallyl-diméthylammonium et d'acrylamide vendus sous le nom « MERQUAT® 550 ».

[0109] Des polymères de diammonium quaternaire comprenant au moins un motif répété de formule (II) :



[0110] dans laquelle :

[0111] R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes aliphatiques, alicycliques et aryle aliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et des groupes aliphatiques hydroxyalkyle inférieurs, ou bien R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , ensemble ou séparément, avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles comprenant alternativement un deuxième hétéroatome autre que l'azote, ou encore R_{13} , R_{14} , R_{15} , and R_{16} qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle linéaires ou ramifiés C_1 - C_6 substitués par au moins un groupe choisi parmi les groupes alkyle, les groupes ester, les groupes acyle, les groupes amide, les groupes $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{17}-\text{E}$ et les groupes $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{17}-\text{E}$, où R_{17} est un groupe alkylène et E est un groupe ammonium quaternaire ;

[0112] A_1 et B_1 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes polyméthylène comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, qui peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et qui peuvent comprendre, liés ou intercalés dans la chaîne principale, au moins une entité choisie parmi les cycles aromatiques, l'oxygène, le soufre, les groupes sulfoxyde, les groupes sulfone, les groupes disulfure, les groupes amino, les groupes alkylamino, les groupes hydroxyle, les groupes ammonium quaternaire, les groupes uréido, les groupes amide et les groupes ester, et

[0113] X^- désigne un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique ;

[0114] étant entendu que A_1 , R_{13} et R_{15} peuvent former, avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazine ;

[0115] si A_1 est choisi parmi les groupes alkylène ou hydroxyalkylène linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, B_1 peut être choisi parmi :

[0116] $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{E}'-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$

[0117] où E' est choisi parmi :

[0118] a) des résidus glycoliques de formule $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$, où Z est choisi parmi des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés et des groupes des formules suivantes :

[0119] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

[0120] $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

[0121] où x et y, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des entiers

allant de 1 à 4, qui représentent un degré défini et unique de polymérisation, et des nombres allant de 1 à 4, qui représentent un degré moyen de polymérisation ;

[0122] b) un résidu de diamine bissecondaire tel que des dérivés de pipérazine ;

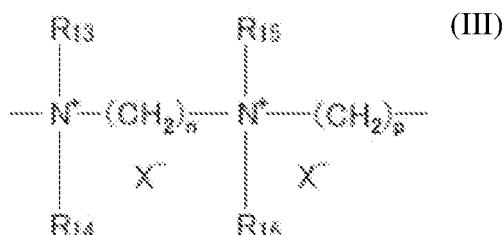
[0123] c) des résidus de diamine bis-primaire de formule -NH-Y-NH- , dans lesquels Y est choisi parmi des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés et le groupe divalent $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; et

[0124] d) des groupes uréylène de formule -NH-CO-NH- .

[0125] Dans au moins un mode de réalisation, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

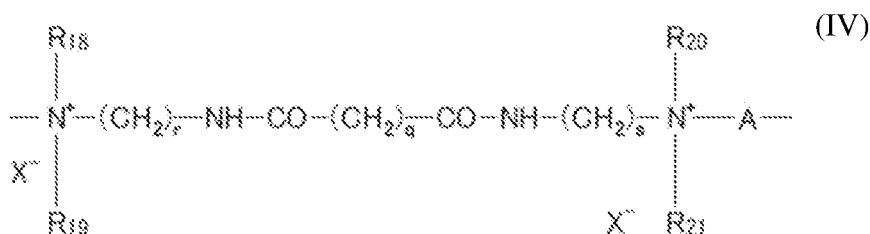
[0126] Les polymères de ce type sont décrits, par exemple, dans les brevets français N° 2 320 330 ; 2 270 846 ; 2 316 271 ; 2 336 434 ; et 2 413 907 et dans les brevets US N° 2,273,780 ; 2,375,853 ; 2,388,614 ; 2,454,547 ; 3,206,462 ; 2,261,002 ; 2,271,378 ; 3,874,870 ; 4,001,432 ; 3,929,990 ; 3,966,904 ; 4,005,193 ; 4,025,617 ; 4,025,627 ; 4,025,653 ; 4,026,945 et 4,027,020.

[0127] Parmi les exemples non limitatifs de ces polymères figurent ceux comprenant au moins un motif répété de formule (III) :



[0128] dans laquelle R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle et hydroxyalkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, n et p, qui peuvent être identiques ou différents, sont des entiers allant de 2 à 20, et X^- est un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique.

[0129] (11) les polymères d'ammonium polyquaternaire comprenant des motifs de formule (IV) :



[0130] dans laquelle :

[0131] R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrogène, méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, $\text{-CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, où p est choisi parmi des entiers compris entre 0 et 6, sous réserve que R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ne soient pas simultanément de l'hydrogène,

- [0132] r et s, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des entiers allant de 1 à 6,
- [0133] q est choisi parmi des entiers allant de 0 à 34,
- [0134] - X⁻ désigne un anion, tel qu'un halogénure et
- [0135] A est choisi parmi les radicaux de dihalogénures et -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.
- [0136] Ces composés sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet européen N°0 122 324.
- [0137] (12) Des polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.
- [0138] D'autres exemples de polymères cationiques appropriés incluent, notamment, les protéines cationiques et les hydrolysats de protéines cationiques, les polyalkylèneimines, telles que les polyéthylèneimines, les polymères comprenant des motifs choisis parmi la vinylpyridine et le vinylpyridinium, les condensats de polyamines et d'épichlorohydrine, les polyuréylènes quaternaires et les dérivés de chitine.
- [0139] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le (a) au moins un polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose comprenant des groupes ammonium quaternaire, tels que les produits vendus sous le nom « JR 400 » par la société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, par exemple, les homopolymères et copolymères de chlorure de diméthylallylammonium vendus sous les noms MERQUAT® 100, MERQUAT® 550, et MERQUAT® S par la société CALGON, les gommes de guar modifiées avec un sel de 2,3-époxypropyltriméthylammonium et les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.
- [0140] (13) Polyamines
- [0141] En tant que (a) polymère cationique, il est également possible d'utiliser des (co)polyamines, qui peuvent être des homopolymères ou des copolymères, avec une pluralité de groupes amino. Le groupe amino peut être un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Le groupe amino peut être présent dans le squelette d'un polymère ou dans un groupe pendant, s'il est présent, des (co)polyamines.
- [0142] À titre d'exemple de (co)polyamines, on peut citer le chitosan, les (co)polyamines, les (co)polyvinylamines, les (co)polyanilines, les (co)polyvinylimidazoles, les (co)polydiméthylaminoéthylène-méthacrylates, les (co)polyvinylpyridines telles que les (co)poly-1-méthyl-2-vinylpyridines, les (co)polyimines telles que les (co)polyimines, les (co)polypyridines telles que les (co)poly(quaternaires pyridines), les (co)polybiguanides tels que les (co)polyaminopropyl biguanides, (co)polylysines, (co)polyornithines, (co)polyarginines, (co)polyhistidines, aminodextranes, les amino-celluloses, les amino(co)polyvinylacétals et leurs sels.
- [0143] Comme (co)polyamines, il est préférable d'utiliser des (co)polylysines. La polylysine est bien connue. La polylysine peut être un homopolymère naturel de la L-lysine qui

peut être produit par fermentation bactérienne. Par exemple, la polylysine peut être de la ϵ -Poly-L-lysine, généralement utilisée comme conservateur naturel dans les produits alimentaires. La polylysine est un polyélectrolyte qui est soluble dans les solvants polaires tels que l'eau, le propylène glycol et le glycérol. La polylysine est disponible dans le commerce sous différentes formes, telles que la poly D-lysine et la poly L-lysine. La polylysine peut se présenter sous la forme de sel et/ou de solution.

[0144] (14) Polyacides aminés cationiques

[0145] Comme (a) polymère cationique, il peut être possible d'utiliser des polyacides aminés cationiques, qui peuvent être des homopolymères ou des copolymères cationiques, avec une pluralité de groupes amino et de groupes carboxyle. Le groupe amino peut être un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Le groupe amino peut être présent dans le squelette d'un polymère ou dans un groupe pendant, s'il est présent, des polyacides aminés cationiques. Le groupe carboxyle peut être présent dans un groupe pendant, s'il est présent, des polyacides aminés cationiques.

[0146] Comme exemples de polyacides aminés cationiques, on peut citer le collagène cationisé, la gélatine cationisée, la protéine de blé hydrolysée par hydroxypropyl stéardimonium, la protéine de blé hydrolysée hydroxypropyl cocodimonium, la protéine de conchioline hydrolysée hydroxypropyltrimonium, la protéine de soja hydrolysée hydroxypropyltrimonium stéardimonium, la protéine de soja hydrolysée hydroxypropyltrimonium, la protéine de soja hydrolysée cocodimonium, et similaires.

[0147] Les descriptions suivantes concernent des modes de réalisation préférables du (a) polymère cationique.

[0148] Il peut être préférable de choisir le (a) polymère cationique soit choisi parmi les amidons cationiques.

[0149] A titre d'exemples d'amidons cationiques, on peut citer les amidons modifiés avec un sel de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (ex : chlorure), tel que le produit appelé starch hydroxypropyltrimonium chloride selon la nomenclature INCI et vendu sous le nom SENSOMER CI-50 d'Ondeo ou Pencare™ DP 1015 d'Ingredion.

[0150] Il peut également être préférable de choisir le (a) polymère cationique soit choisi parmi les gommes cationiques.

[0151] Les gommes peuvent, par exemple, être sélectionnées dans le groupe consistant en gomme de cassia, gomme de karaya, gomme konjac, gomme adragante, gomme tara, gomme d'acacia et gomme arabe.

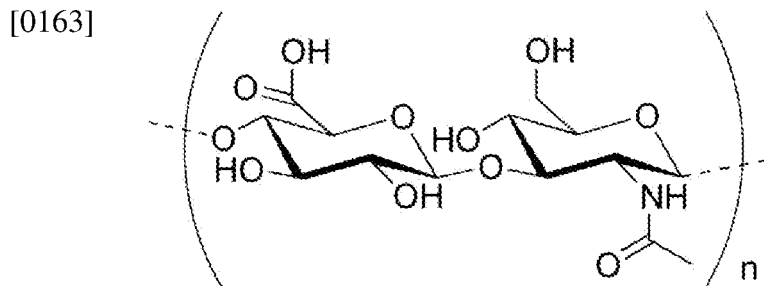
[0152] Des exemples de gommes cationiques incluent les dérivés de polygalactomannanes cationiques tels que les dérivés de gomme de guar et les dérivés de gomme de cassia, par exemple CTFA : Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride, Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride, et Cassia Hydroxypropyltrimonium Chloride. Le

chlorure d'hydroxypropyltrimonium de guar est disponible dans le commerce sous la gamme de noms commerciaux Jaguar™ de Rhodia Inc. et la gamme de noms commerciaux N-Hance d'Ashland Inc. Le chlorure d'hydroxypropyltrimonium de cassia est disponible dans le commerce sous les marques Sensomer™ CT-250 et Sensomer™ CT-400 de Lubrizol Advanced Materials, Inc. ou ClearHance™ de Ashland Inc.

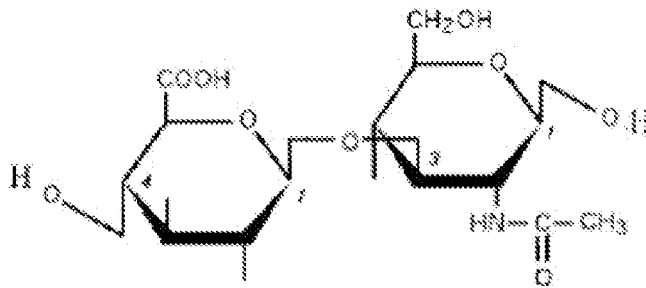
- [0153] Il peut être préférable que (a) le polymère cationique soit sélectionné dans le groupe consistant en cyclopolymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallylammmonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkylammmonium, (co)polyamines telles que (co)polylysines, (co)polyacides aminés cationiques tels que le collagène cationisé, polymères de cellulose cationiques et leurs sels.
- [0154] Il peut être plus préférable que le (a) polymère cationique soit choisi dans le groupe consistant en des polylysines telles que la poly- α -lysine et la poly- ϵ -lysine, le polyquaternium-4, le polyquaternium-10, le polyquaternium-24, le polyquaternium-67, le chlorure d'hydroxypropyltrimonium d'amidon, le chlorure d'hydroxypropyltrimonium de cassia, le chitosan et un mélange de ceux-ci.
- [0155] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0156] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0157] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0158] (Polymère anionique)
- [0159] La composition selon la présente invention peut inclure (b) au moins un polymère anionique. Deux ou plus de deux types différents de polymères anioniques peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère anionique ou une combinaison de différents types de polymères anioniques peuvent être utilisés.
- [0160] Le (b) polymère anionique a une densité de charge positive. La densité de charge du (b) polymère anionique peut être de 0,1 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 1 à 15 meq/g et, plus préférentiellement, de 4 à 10 meq/g si le (b) polymère anionique est un polymère anionique synthétique, et le degré moyen de substitution du (b) polymère anionique peut être de 0,1 à 3,0, de préférence de 0,2 à 2,7 et, plus préférentiellement, de 0,3 à 2,5 si le (b) polymère anionique est un polymère anionique naturel.

[0161] Selon la présente invention, le (b) polymère anionique est sélectionné parmi les acides hyaluroniques et leurs dérivés.

[0162] L'acide hyaluronique peut être représenté par la formule chimique suivante.



[0164] Dans le cadre de la présente invention, le terme « acide hyaluronique » couvre en particulier le motif de base de l'acide hyaluronique de formule :



[0165] Il s'agit de la plus petite fraction d'acide hyaluronique comprenant un dimère de disaccharide, à savoir l'acide D-glucuronique et la N-acétylglucosamine.

[0166] Le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également, dans le contexte de la présente invention, un polymère linéaire comprenant le motif polymérique décrit ci-dessus, liés ensemble dans la chaîne via des liaisons glycosidiques $\beta(1,4)$ et $\beta(1,3)$ alternées, ayant un poids moléculaire (MW) qui peut varier entre 380 et 13 000 000 daltons. Ce poids moléculaire dépend en grande partie de la source à partir de laquelle l'acide hyaluronique est obtenu et/ou des procédés de préparation.

[0167] Le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également, dans le contexte de la présente invention, les sels d'acide hyaluronique. Comme sels, il peut être fait mention de sels de métal alcalin tels que les sels de sodium et de potassium, de sels de métal alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels d'ammonium et leurs mélanges.

[0168] À l'état naturel, l'acide hyaluronique est présent dans les gels péri-cellulaires, dans la substance de base des tissus conjonctifs des organes vertébrés tels que le derme et les tissus épithéliaux et, en particulier, dans l'épiderme, dans le liquide synovial des articulations, dans l'humeur vitrée, dans le cordon ombilical humain et dans l'apophyse crista galli.

[0169] Ainsi, le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend toutes les fractions ou

sous-unités d'acide hyaluronique ayant un poids moléculaire en particulier dans la plage de poids moléculaire mentionnée ci-dessus.

- [0170] Dans le contexte de la présente invention, on utilise de préférence des fractions d'acide hyaluronique qui n'ont pas d'activité inflammatoire.
- [0171] A titre d'illustration des différentes fractions d'acide hyaluronique, il peut être fait référence au document « Hyaluronan fragments: an information-rich system », R. Stern et al., *European Journal of Cell Biology* 58 (2006) 699-715, qui passe en revue les activités biologiques énumérées de l'acide hyaluronique en fonction de son poids moléculaire.
- [0172] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, les fractions d'acide hyaluronique convenant à l'utilisation couverte par la présente invention ont un poids moléculaire comprise entre 2 000 et 5 000 000 Da.
- [0173] Les fractions d'acide hyaluronique qui peuvent convenir à l'utilisation couverte par la présente invention peuvent avoir un poids moléculaire entre 400 000 et 5 000 000 Da. Dans ce cas, le terme utilisé est acide hyaluronique de haut poids moléculaire.
- [0174] En variante, les fractions d'acide hyaluronique qui peuvent également convenir à l'utilisation couverte par la présente invention ont un poids moléculaire compris entre 200 000 et 400 000 Da. Dans ce cas, le terme utilisé est l'acide hyaluronique à poids moléculaire intermédiaire.
- [0175] En autre variante, les fractions d'acide hyaluronique qui peuvent convenir à l'utilisation couverte par la présente invention peuvent avoir un poids moléculaire inférieure à 200 000 Da. Dans ce cas, le terme utilisé est acide hyaluronique de faible poids moléculaire.
- [0176] Enfin, le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également les esters d'acide hyaluronique, en particulier, ceux dans lesquels tout ou partie des groupes carboxyliques des fonctions acides sont estérifiés avec des alkyles oxyéthylénés ou des alcools, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, notamment avec un degré de substitution au niveau de l'acide D-glucuronique de l'acide hyaluronique compris entre 0,5 et 50 %.
- [0177] Il peut notamment être fait mention des esters méthyliques, éthyliques, n-propyliques, n-pentyliques, benzyliques et dodécyliques de l'acide hyaluronique. Ces esters ont notamment été décrits dans D. Campoccia et al. « Semisynthetic resorbable materials from hyaluronan esterification », *Biomaterials* 19 (1998) 2101-2127.
- [0178] Le dérivé de l'acide hyaluronique peut être, par exemple, de l'acide hyaluronique acétylé ou un sel de celui-ci.
- [0179] Les poids moléculaires indiqués ci-dessus sont également valables pour les esters d'acide hyaluronique.

- [0180] L'acide hyaluronique peut notamment être de l'acide hyaluronique fourni par la société Hyactive sous le nom commercial CPN (MW : 10 à 150 kDa), par la société Soliance sous le nom commercial Cristalhyal (MW : 1.1×10^6), par la société Bioland sous le nom Nutra HA (MW : 820 000 Da), par la société Bioland sous le nom Nutra AF (MW : 69 000 Da), par la société Bioland sous le nom Oligo HA (MW : 6100 Da) ou encore par la société Vam Farmacos Metica sous le nom D Factor (MW : 380 Da).
- [0181] Il est préférable que la composition selon la présente invention comprenne au moins deux acides hyaluroniques de poids moléculaires différents, en tant que les (b) polymères anioniques.
- [0182] Il peut être préférable que les deux acides hyaluroniques soient une combinaison de l'acide hyaluronique de poids moléculaire élevé et de l'acide hyaluronique de poids moléculaire moyen, une combinaison de l'acide hyaluronique de poids moléculaire élevé et de l'acide hyaluronique de poids moléculaire faible, ou une combinaison de l'acide hyaluronique de poids moléculaire intermédiaire et de l'acide hyaluronique de poids moléculaire faible.
- [0183] Il peut être préférable que la composition selon la présente invention comprenne un premier acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 100 kDa ou moins et un second acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 500 kDa ou plus, et plus préférentiellement un premier acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 50 kDa ou moins et un second acide hyaluronique d'un poids moléculaire de 1 000 kDa ou plus.
- [0184] Le rapport de poids de la quantité du premier acide hyaluronique : la quantité du deuxième acide hyaluronique peut être de 90:10 à 10:90, de préférence de 80:20 à 20:80, plus préférentiellement de 70:30 à 30:70, et encore plus préférentiellement de 60:40 à 40:60.
- [0185] En utilisant une combinaison des au moins deux acides hyaluroniques, de poids moléculaires différents, la texture de la composition selon la présente invention peut être améliorée et le risque de formation de nouilles peut être encore réduit.
- [0186] La quantité du (des) (b) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0187] Par ailleurs, la quantité du (des) (b) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0188] La quantité du (des) (b) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à

10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0189] (Acide non polymérique ayant deux constantes de dissociation de l'acide ou plus)

[0190] La composition selon la présente invention comprend (c) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci, c'est-à-dire au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux constantes de dissociation d'acide ou sel(s) de celui-ci. La valeur pKa (constante de dissociation acide) est bien connue de l'homme du métier et doit être déterminée à une température constante telle que 25 °C.

[0191] Le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs pKa ou sel(s) de celui-ci peut être inclus dans le complexe polyionique qui peut se présenter sous la forme d'une particule. L'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa peut faire office de réticulant pour le (a) polymère cationique, ou le (a) polymère cationique et le (b) polymère anionique.

[0192] Le terme « non polymérique » signifie ici que l'acide n'est pas obtenu par polymérisation de deux monomères ou plus. Par conséquent, l'acide non polymérique ne correspond pas à un acide obtenu en polymérisant deux monomères ou plus tels que l'acide polycarboxylique.

[0193] Il est préférable que la masse moléculaire du (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou de sel(s) de celui-ci soit inférieure ou égale à 1 000, de préférence inférieure ou égale à 800 et, plus préférentiellement, inférieure ou égale à 700.

[0194] Il n'y a pas de limite au type du (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs pKa ou sel(s) de celui-ci. Deux ou plus de deux types différents d'acides non polymériques ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou leurs sels peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou un sel de celui-ci ou une combinaison de différents types d'acides non polymériques ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou de sels de ceux-ci peut être utilisé.

[0195] On entend ici par « sel » un sel formé par l'ajout de base(s) appropriée(s) à l'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa, qui peut être obtenu à partir d'une réaction avec l'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa avec la (les) base(s) selon des procédés connus de l'homme du métier. Comme sel, on peut mentionner des sels métalliques, par exemple des sels de métal alcalin tels que Na et K et des sels de métal alcalino-terreux tels que Mg et Ca et des sels d'ammonium.

[0196] Le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs pKa ou sel(s) de celui-ci peut être un acide organique ou des sel(s) de celui-ci, et de préférence un acide

organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou des sel(s) de celui-ci.

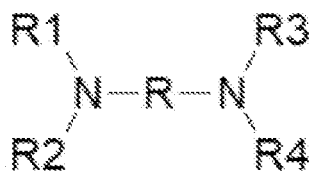
- [0197] L'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa peut avoir au moins deux groupes acide choisis dans le groupe consistant en un groupe carboxylique, un groupe sulfurique, un groupe sulfonique, un groupe phosphorique, un groupe phosphonique, un groupe hydroxyle phénolique et d'un mélange de ceux-ci.
- [0198] L'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa peut être un acide polyvalent non polymérique.
- [0199] L'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa peut être choisi dans le groupe consistant en les acides dicarboxyliques, les acides disulfoniques et les acides diphosphoriques, ainsi qu'un mélange de ceux-ci.
- [0200] Le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs pKa ou sel(s) de celui-ci peut être choisi parmi le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide aconitique, l'acide oxaloacétique, l'acide tartarique et leurs sels ; l'acide aspartique, l'acide glutamique et leurs sels ; l'acide sulfoniquetéréphtalylidène dicamphre ou leurs sels (Mexoryl SX), le Benzophénone-9 ; l'acide phytique et ses sels ; Red 2 (Amaranth), Red 102 (New Coccine), Yellow 5 (Tartrazine), Yellow 6 (Sunset Yellow FCF), Green 3 (Fast Green FCF), Blue 1 (Brilliant blue FCF), Blue 2 (Indigo Carmine), Red 202 (Lithol Rubine B), (Lithol Rubine BCA), Red 204 (Lake Red CBA), Red 206 (Lithol Red CA), Red 207 (Lithol Red BA), Red 208 (Lithol Red SR), Red 219 (Brilliant Lake Red R), Red 220 (Deep Maroon), Red 227 (Fast Acid Magenta), Yellow 203 (Quinoline Yellow WS), Green 201 (Alizanine Cyanine Green F), Green 204 (Pyranine Conc), Green 205 (Light Green SF Yellowish), Blue 203 (Patent Blue CA), Blue 205 (Alfazurine FG), Red 401 (Violamine R), Red 405 (Permanent Re F5R), Red 502 (Ponceau 3R), Red 503 (Ponceau R), Red 504 (Ponceau SX), Green 401 (Naphthol Green B), Green 402 (Guinea Green B), and Black 401 (Naphthol Blue Black); acide folique, acide ascorbique, acide erythorbique et leurs sels ; cystine et ses sels ; EDTA et ses sels ; glycyrrhizine et ses sels ; et un mélange de ceux-ci.
- [0201] Il peut être préférable que le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou un ou plusieurs de ses sels soit choisi dans le groupe consistant en acide sulfonique téréphtalidène et de ses sels (Mexoryl SX), Yellow 6 (Sunset Yellow FCF), acide ascorbique, acide phytique et ses sels, et d'un mélange de ceux-ci.
- [0202] La quantité du (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.

- [0203] La quantité du (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0204] La quantité du (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs pKa ou de sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0205] [Polymère superabsorbant]
- [0206] La composition selon la présente invention comporte (d) au moins un polymère superabsorbant. Deux ou plus de deux types différents de polymères superabsorbants peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère superabsorbant ou une combinaison de différents types de polymères superabsorbants peuvent être utilisés.
- [0207] Par « polymère superabsorbant », on entend un polymère capable, à l'état sec, d'absorber spontanément au moins 20 fois son propre poids de fluide aqueux, en particulier de l'eau, et notamment de l'eau distillée. Ces polymères superabsorbants sont décrits dans l'ouvrage « Absorbent Polymer Technology, Studies in Polymer Science 8 » de L. Brannon-Pappas et R. Harland, publié par Elsevier, 1990.
- [0208] Ces polymères ont une capacité élevée d'absorption et de rétention d'eau et de fluides aqueux. Après absorption du liquide aqueux, les particules du polymère ainsi imprégnées de fluide aqueux restent insolubles dans le fluide aqueux et conservent ainsi leur état de particules séparées.
- [0209] Le (d) polymère superabsorbant peut avoir une capacité d'absorption d'eau allant de 20 à 2000 fois son propre poids (c'est-à-dire de 20 g à 2000 g d'eau absorbée par gramme de polymère absorbant), de préférence de 30 à 1500 fois et encore mieux allant de 50 à 1000 fois. Ces caractéristiques d'absorption de l'eau sont définies à une température (25 °C) et une pression (760 mm Hg, soit 100 000 Pa) standard et pour l'eau distillée.
- [0210] La valeur de la capacité d'absorption d'eau d'un polymère peut être déterminée en dispersant 0,5 g de polymère(s) dans 150 g d'une solution d'eau, en attendant 20 minutes, en filtrant la solution non absorbée à travers un filtre de 150 µm pendant 20 minutes et en pesant l'eau non absorbée.
- [0211] Le (d) polymère superabsorbant utilisé dans la composition de la présente invention est sous la forme de particules qui, une fois hydratées, gonflent avec la formation de billes molles.
- [0212] La taille moyenne de particule du (d) polymère superabsorbant est de 5 µm ou plus, de préférence 10 µm ou plus, et de préférence 15 µm ou plus.

- [0213] La taille moyenne de particule du (d) polymère superabsorbant est de 500 μm ou moins, de préférence de 400 μm ou moins, et plus préférentiellement de 300 μm ou moins.
- [0214] Ainsi, la taille moyenne de particule du (d) polymère superabsorbant est de 5 μm à 500 μm , de préférence de 10 μm à 400 μm , et plus préférentiellement de 15 μm à 300 μm .
- [0215] La particule moyenne selon la présente invention peut être une taille de particule moyenne en nombre. La taille moyenne de particule en nombre peut être déterminée par microscopie. La taille moyenne de particule peut être représentée par un diamètre de Heywood.
- [0216] Si une particule du (d) polymère superabsorbant est un agrégat de particules primaires, la taille de particule correspond ici à la taille de l'agrégat. Ainsi, dans ce cas, la taille de particule correspond à la taille d'une particule secondaire.
- [0217] De préférence, le (d) polymère superabsorbant utilisé dans la présente invention peut être fourni sous la forme de particules sphériques.
- [0218] Le (d) polymère superabsorbant utilisé dans la présente invention peut être de préférence des homopolymères ou des copolymères acryliques réticulés qui sont de préférence neutralisés et qui sont fournis sous la forme de particules.
- [0219] En tant que (d) polymère superabsorbant, on peut mentionner :
- [0220] Polymères d'acide (méth)acrylique ou de (méth)acrylate réticulés, de préférence homopolymères ou copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et/ou de (méth)acrylate et plus préférentiellement polyacrylates de sodium réticulés, tels que, par exemple, ceux vendus sous les noms Octacare X100, X110 et RM100 par Avecia, ceux vendus sous les noms Flocare GB300 et Flosorb 500 par SNF, ceux vendus sous les noms Luquasorb 1003, Luquasorb 1010, Luquasorb 1280 et Luquasorb 1100 par BASF, ceux vendus sous les noms Water Lock G400 et G430 (nom INCI : Acrylamide/Sodium Acrylate Copolymer) par Grain Processing, ou Aqua Keep 10 SH NF fourni par Sumitomo Seika, ou Aqupec MG N40R (nom INCI : Sodium Carbomer) fournis par Sumitomo Seika, ceux (nom INCI : Carbomer) vendus sous les noms Aqupec HV-501E, Aqupec 505E, Aqupec 505ED, Aqupec 801EG, Aqupec 801EG-300, Aqupec 805EG, Aqupec 805EG-300 et Aqupec SW-705E fournis par Sumitomo Seika, et les noms Carbopol 934 Polymer, Carbopol 940 Polymer, Carbopol 941 Polymer, Carbopol 980 Polymer et Carbopol 981 Polymer fournis par Lubrizol ;
- [0221] Amidons greffés avec un (des) polymère(s)(homopolymère ou copolymère) acrylique(s) ou acrylate(s) et notamment de polyacrylate de sodium, tels que ceux vendus sous les noms Sanfresh ST-100C, ST100MC et IM-300MC par Sanyo Chemical Industries, ou Makimousse 25 et Makimousse 12 par Daito Kasei Kogyo (nom INCI : Sodium Polyacrylate Starch) ;

- [0222] Amidons hydrolysés greffés par un polymère (homopolymère ou copolymère) acrylique, en particulier le copolymère acryloacrylamide/acrylate de sodium, tels que ceux vendus sous les noms Water Lock A-240, A-180, B-204, D-223, A-100, C-200 et D-223 par Grain Processing (nom INCI : Starch/Acrylamide/Sodium Acrylate Copolymer) ;
- [0223] Polymères à base d'amidon, de gomme et de dérivés de cellulose, tels que ceux comprenant de l'amidon, de la gomme de guar et de la carboxyméthylcellulose de sodium, vendus sous le nom Lysorb 220 par Lysac ; et
- [0224] leurs mélanges.
- [0225] Le (d) polymère superabsorbant peut être choisi parmi les polymères (méth)acryliques ou (méth)acrylates réticulés, les amidons greffés avec un (des) polymère(s) acrylique(s) ou acrylate(s) et des mélanges de ceux-ci.
- [0226] De préférence, le (d) polymère superabsorbant peut être choisi parmi les polyacrylates de sodium réticulés sous la forme de particules d'une taille moyenne en nombre (ou d'un diamètre moyen) inférieure ou égale à 100 microns, plus préférentiellement sous la forme de particules sphériques. Ces polymères ont de préférence une capacité d'absorption d'eau de 10 à 100 g/g, de préférence de 20 à 80 g/g et encore mieux de 50 à 70 g/g.
- [0227] La quantité du (des) (d) polymère(s) superabsorbant(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0228] La quantité du (des) (d) polymère(s) superabsorbant(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0229] La quantité du (des) (d) polymère(s) superabsorbant(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0230] [Eau]
- [0231] La composition selon la présente invention comporte (e) de l'eau.
- [0232] La quantité de (e) l'eau dans la composition selon la présente invention peut être de 50 % en poids ou plus, de préférence de 60 % en poids ou plus, et plus préférentiellement de 70 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0233] La quantité de (e) l'eau dans la composition selon la présente invention peut être de 95 % en poids ou moins, de préférence de 90 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 85 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

- [0234] La quantité de (e) l'eau dans la composition selon la présente invention peut être de 50 % à 95 % en poids, de préférence de 60 % à 90 % en poids et, plus préférentiellement, de 70 % à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0235] [pH]
- [0236] Le pH de la composition selon la présente invention peut être de 3 à 9, de préférence de 3,3 à 8,5 et, plus préférentiellement, de 3,5 à 8.
- [0237] À un pH compris entre 3 et 9, le complexe polyionique formé par les ingrédients (a) à (c) peut être très stable.
- [0238] Le pH de la composition selon la présente invention peut être corrigé en ajoutant au moins un agent alcalin et/ou au moins un acide, autre que le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci. Le pH de la composition selon la présente invention peut également être corrigé en ajoutant au moins un agent tampon.
- [0239] (Agent alcalin)
- [0240] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un agent alcalin. Deux agents alcalins ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'agent alcalin ou une combinaison de différents types d'agents alcalins peut être utilisé.
- [0241] L'agent alcalin peut être un agent alcalin inorganique. Il est possible que l'agent alcalin inorganique soit choisi dans le groupe consistant en l'ammoniaque, hydroxydes de métal alcalin, hydroxydes de métal alcalino-terreux, phosphates de métal alcalin et monohydrogénophosphates tels que le phosphate de sodium ou le monohydrogénophosphate de sodium.
- [0242] Comme exemples d'hydroxydes de métal alcalin inorganique, on peut citer l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium. A titre d'exemples d'hydroxydes de métal alcalino-terreux, on peut citer l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de magnésium. En tant qu'agent alcalin inorganique, l'hydroxyde de sodium est préférable.
- [0243] L'agent alcalin peut être un agent alcalin organique. Il est préférable que l'agent alcalin organique soit choisi dans le groupe consistant en monoamines et leurs dérivés ; diamines et leurs dérivés ; polyamines et leurs dérivés ; acides aminés basiques et leurs dérivés ; oligomères d'acides aminés basiques et leurs dérivés ; polymères d'acides aminés basiques et leurs dérivés ; urée et ses dérivés et guanidine et ses dérivés.
- [0244] A titre d'exemples d'agents alcalins organiques, on peut citer les alcanolamines telles que la mono-, di- et tri-éthanolamine, et l'isopropanolamine ; l'urée, la guanidine et leurs dérivés ; les acides aminés basiques tels que la lysine, l'ornithine ou l'arginine ; et les diamines telles que celles décrites par la structure ci-dessous :



- [0245] dans laquelle R désigne un alkylène tel que le propylène facultativement substitué par un radical hydroxyle ou alkyle en C₁-C₄, et R₁, R₂, R₃ et R₄ désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, tel que peut l'exemplifier la 1,3-propanediamine et ses dérivés. L'arginine, l'urée et la monoéthanolamine sont préférables.
- [0246] Le ou les agents alcalins peuvent être utilisés en une quantité allant de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,02 % à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,03 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en fonction de leur solubilité.
- [0247] (Acide)
- [0248] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un acide. Deux acides ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'acide ou une combinaison de différents types d'acides peut être utilisé(e).
- [0249] Comme acide, on peut mentionner tous les acides inorganiques ou organiques, de préférence inorganiques, qui sont couramment utilisés dans les produits cosmétiques. On peut utiliser un acide monovalent et/ou un acide polyvalent. Un acide monovalent tel que l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique (HCl) peut être utilisé. Le HCl est préférable.
- [0250] Le(s) acide(s) peuvent être utilisés en une quantité allant de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,02 % à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,03 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en fonction de leur solubilité.
- [0251] (Agent tampon)
- [0252] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un agent tampon. Deux agents tampons ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'agent tampon ou une combinaison de différents types d'agents tampon peut être utilisé(e).
- [0253] En tant qu'agent tampon, on peut mentionner un tampon acétate (par exemple, acide acétique + acétate de sodium), un tampon phosphate (par exemple, dihydrogénophosphate de sodium + hydrogénophosphate disodique), un tampon citrate (par exemple, acide citrique + citrate de sodium), un tampon borate (par exemple, acide borique + borate de sodium), un tampon tartrate (par exemple, acide tartrique + tartrate de sodium dihydraté), un tampon Tris (par exemple, tris(hydroxyméthyl)aminométhane) et un tampon Hepes (acide

4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazineéthanesulfonique).

[0254] [Huile]

[0255] La composition selon la présente invention peut comporter (f) au moins une huile. Si deux huiles ou plus sont utilisées, elles peuvent être identiques ou différentes.

[0256] On entend ici par « huile » un composé ou une substance grasse qui se présente sous la forme d'un liquide ou d'une pâte (non solide) à température ambiante (25°C) sous pression atmosphérique (760 mmHg). Comme huiles, celles généralement utilisées en cosmétique peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Ces huiles peuvent être volatiles ou non volatiles.

[0257] La (f) huile peut être une huile non polaire telle qu'une huile à base hydrocarbonée, une huile de silicone ou similaire ; une huile polaire telle qu'une huile végétale ou animale et une huile d'ester ou une huile d'éther ; ou un de leurs mélanges.

[0258] La (f) huile peut être choisie dans le groupe consistant en les huiles d'origine végétale ou animale, les huiles synthétiques, les huiles de silicone, les huiles hydrocarbonées et les alcools gras.

[0259] À titre d'exemples d'huiles végétales, on peut citer l'huile d'abricot, l'huile de lin, l'huile de camélia, l'huile de noix de macadamia, l'huile de maïs, l'huile de vison, l'huile d'olive, l'huile d'avocat, l'huile de sasanqua, l'huile de ricin, l'huile de carthame, l'huile de jojoba, l'huile de tournesol, l'huile d'amande, l'huile de colza, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile d'arachide et leurs mélanges.

[0260] À titre d'exemples d'huiles animales, on peut citer le squalène et le squalane.

[0261] À titre d'exemples d'huiles synthétiques, on peut citer les huiles d'alcane telles que l'isododécane et l'isohexadécane, les huiles d'ester, les huiles d'éther et les triglycérides artificiels.

[0262] Les huiles d'ester sont de préférence des esters liquides de monoacides ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆ et de monoalcools ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆, le nombre total d'atomes de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.

[0263] De préférence, pour les esters de monoalcools, au moins un parmi l'alcool et l'acide dont proviennent les esters de la présente invention est ramifié.

[0264] Parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on peut citer le palmitate d'éthyle, le palmitate d'éthylhexyle, le palmitate d'isopropyle, le carbonate de dicaprylyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou le myristate d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate de 2-éthylhexyle, l'isononanoate d'isononyle, le néopentanoate d'isodécyle et le néopentanoate d'isostéaryle.

[0265] On peut également utiliser des esters d'acides dicarboxyliques ou tricarboxyliques en C₄-C₂₂ et d'alcools en C₁-C₂₂, ainsi que des esters d'acides monocarboxyliques, dicarboxyliques ou tricarboxyliques et de dihydroxy, trihydroxy, tétrahydroxy ou

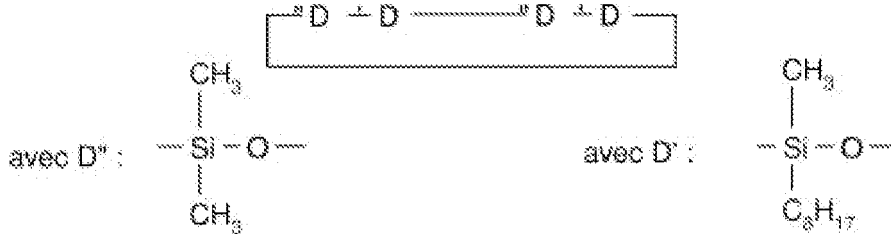
pentahydroxy alcools non-sucre en C_4 - C_{26} .

- [0266] Il peut notamment être fait mention des composés suivants : sébacate de diéthyle ; sarcosinate d'isopropyle lauroyle ; sébacate de diisopropyle ; sébacate de bis(2-éthylhexyle) ; adipate de diisopropyle ; adipate de di-n-propyle ; adipate de dioctyle ; adipate de bis(2-éthylhexyle) ; adipate de diisostéaryle ; maléate de bis(2-éthyléthyléthyle) ; citrate de triisopropyle ; citrate de triisocétyle ; citrate de triisostéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; citrate de trioctyl-dodecyle ; citrate de trioléyle ; diheptanoate de néotyle glycol ; diisononanoate de diéthylène glycol.
- [0267] En tant qu'huiles d'esters, il est possible d'utiliser des esters de sucre et des diesters d'acides gras en C_6 - C_{30} et de préférence en C_{12} - C_{22} . Il est rappelé que le terme « sucre » désigne les composés hydrocarbonés oxygénés contenant plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonctions aldéhyde ou cétone, et comprenant au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.
- [0268] Des exemples de sucres appropriés qui peuvent être mentionnés incluent le saccharose, le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose et leurs dérivés, en particulier les dérivés alkylés, tels que les dérivés méthyliques, par exemple le méthylglucose.
- [0269] Les esters de sucre d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou les mélanges d'esters des sucres décrits précédemment et d'acides gras linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en C_6 - C_{30} , et de préférence en C_{12} - C_{22} . S'ils sont insaturés, ces composés peuvent avoir une à trois liaisons doubles carbone-carbone conjuguées ou non conjuguées.
- [0270] Les esters selon cette variante peuvent également être sélectionnés parmi les monoesters, les diesters, les triesters, les tétraesters, les polyesters et leurs mélanges.
- [0271] Ces esters peuvent être, par exemple, des oléates, des laurates, des palmitates, des myristates, des béhénates, des cocoates, des stéarates, des linoléates, des linolénates, des caprates et des arachidonates, ou des mélanges de ces derniers tels que, en particulier, des esters mélangés d'oléopalmitate, d'oléostéarate et de palmitostéarate, ainsi que de l'hexanoate de tétraéthyl pentaérythrile.
- [0272] Plus particulièrement, on utilise des monoesters et des diesters et en particulier des monooléates ou des dioléates, des stéarates, des béhénates, des oléopalmitates, des linoléates, des linolénates et des oléostéarates de saccharose, de glucose ou de méthylglucose.
- [0273] Un exemple qui peut être mentionné est le produit vendu sous le nom de Glucate® DO par la société Amerchol qui est un dioléate de méthylglucose.
- [0274] A titre d'exemples d'huiles esters préférées, on peut citer par exemple l'adipate de dii-

sopropyle, l'adipate de dioctyle, l'hexanoate de 2-éthylhexyle, le laurate d'éthyle, l'octanoate de cétyle, l'octanoate d'octyldodécyle, le néopentanoate d'isodécyle, le propionate de myristyle, le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, le 2-octanoate d'éthylhexyle, caprylate/caprato de 2-éthylhexyle, le palmitate de méthyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate d'isopropyle, le carbonate de dicaprylyle, le sarcosinate d'isopropyl lauroyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate d'éthylhexyle, le laurate d'isohexyle, le laurate d'hexyle, le stéarate d'isocétyle, l'isostéarate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, l'oléate d'isodécyle, le tri(2-éthylhexanoate) de glycéryle, le tétra(2-éthylhexanoate) de pentaérythrithyle, le succinate de 2-éthylhexyle, le sébacate de diéthyle, l'isononanoate de cétearyle et leurs mélanges.

- [0275] À titre d'exemples de triglycérides artificiels, on peut citer, par exemple, les capryl capryl glycérides, le trimyristate de glycéryle, le tripalmitate de glycéryle, le trilinoléate de glycéryle, le trilaurate de glycéryle, le tricaprato de glycéryle, le tricaprylate de glycéryle, le tri(caprato/caprylate) de glycéryle et le tri(caprato/caprylate/linoléate) de glycéryle.
- [0276] À titre d'exemples d'huiles de silicone, on peut citer les organopolysiloxanes linéaires tels que le diméthylpolysiloxane, le méthylphénylpolysiloxane, le méthylhydrogénopolysiloxane et similaires ; les organopolysiloxanes cycliques tels que le cyclohexasiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, et similaires ; et leurs mélanges.
- [0277] De préférence, l'huile de silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes liquides, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides et les polyorganosiloxanes liquides comprenant au moins un groupe aryle.
- [0278] Ces huiles de silicone peuvent également être organomodifiées. Les silicones organomodifiés qui peuvent être utilisés pour la présente invention sont des huiles de silicone telles que définies ci-dessus et comprennent dans leur structure un ou plusieurs groupes organofonctionnels attachés via un groupe hydrocarboné.
- [0279] Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans Walter Noll's *Chemistry and Technology of Silicones* (1968), Academic Press. Ils peuvent être volatils ou non volatils.
- [0280] Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles ayant un point d'ébullition compris entre 60 °C et 260 °C, et plus particulièrement parmi :
- [0281] (i) les polydialkylsiloxanes cycliques comprenant de 3 à 7 et de préférence, de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane vendu notamment sous le nom Volatile Silicone® 7207 par Unioncarbure ou Silbione® 70045 V2 par Rhodia, du décaméthylcyclopentasiloxane vendu sous le nom Volatile Silicone® 7158 par Unioncarbure, Silbione® 70045 V5 par Rhodia, et du dodécamé-

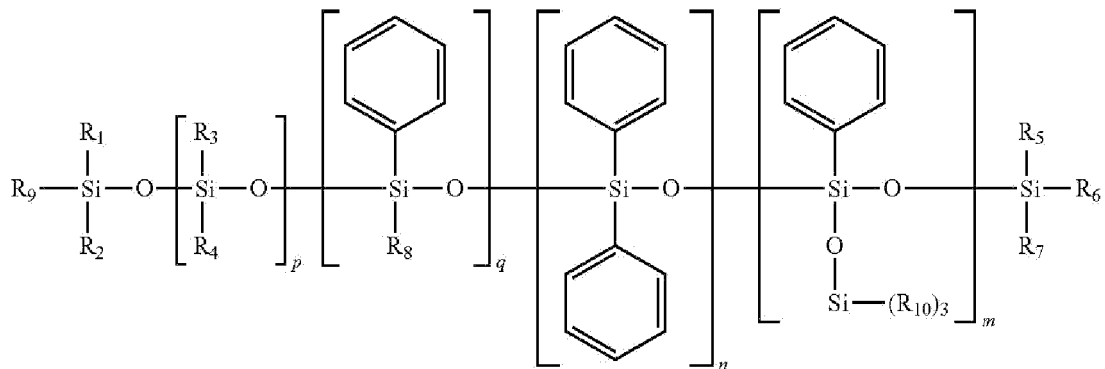
thylcyclopentasiloxane vendu sous le nom Silsoft 1217 par Momentive Performance Materials, et de leurs mélanges. On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tels que Silicone Volatile® FZ 3109 vendu par la société Union Carbide, de formule :



- [0282] On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organosiliciés, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétraméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-bis(2,2',2',2',3,3'-hexatriméthylsilyloxy)néopentane ; et
- [0283] (ii) les polydialkylsiloxanes volatils linéaires contenant 2 à 9 atomes de silicium et ayant une viscosité inférieure ou égale à 5×10^{-6} m²/s à 25 °C. Un exemple est le décaméthyltétrasiloxane vendu notamment sous le nom SH 200 par la société Toray Silicone. Des silicones appartenant à cette catégorie sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, pp. 27-32, Todd & Byers, *Volatile Silicone Fluids for Cosmetics*. La viscosité des silicones est mesurée à 25 °C conformément à la norme ASTM 445 Annexe C.
- [0284] Des polydialkylsiloxanes non volatils peuvent également être utilisés. Ces silicones non volatiles sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes, parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes contenant des groupes terminaux triméthylsilyle.
- [0285] Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer, de manière non limitative, les produits commerciaux suivants :
- [0286] - les huiles Silbione® des gammes 47 et 70 047 ou les huiles Mirasil® vendues par Rhodia, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- [0287] - les huiles de la gamme Mirasil® vendues par la société Rhodia ;
- [0288] - les huiles de la gamme 200 de la société Dow Corning, comme la DC200 avec une viscosité de 60.000 mm²/s ; et
- [0289] - les huiles Viscasil® de General Electric et certaines huiles de la gamme SF (SF 96, SF 18) de General Electric.
- [0290] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes contenant des groupes terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la gamme 48 de la société Rhodia.
- [0291] Parmi les silicones contenant des groupes aryle, on peut citer les polydiarylsiloxanes, en particulier les polydiphénylsiloxanes et les polyalkylarylsiloxanes tels qu'une huile

de phényl silicone.

[0292] L'huile de silicone phénylée peut être choisie parmi les silicones phényliques de la formule suivante :



[0293] dans laquelle

[0294] R_1 à R_{10} sont, indépendamment les uns des autres, des radicaux hydrocarbonés saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés en C_1 - C_{30} , de préférence des radicaux hydrocarbonés en C_1 - C_{12} et plus préférentiellement, des radicaux hydrocarbonés en C_1 - C_6 , en particulier des radicaux méthyle, éthyle, propyle ou butyle, et

[0295] m , n , p et q sont, indépendamment les uns des autres, des entiers de 0 à 900 inclus, de préférence de 0 à 500 inclus et plus préférentiellement, de 0 à 100 inclus,

[0296] à condition que la somme $n+m+q$ ne soit pas de 0.

[0297] Les produits vendus sous les noms suivants sont des exemples que l'on peut citer :

[0298] - les huiles Silbione® de la gamme 70 641 de Rhodia ;

[0299] - les huiles des gammes Rhodorsil® 70 633 et 763 de Rhodia ;

[0300] - l'huile Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning ;

[0301] - les silicones de la gamme PK de Bayer, comme le produit PK20 ;

[0302] - certaines huiles de la gamme SF de General Electric, comme SF 1023, SF 1154, SF 1250 et SF 1265.

[0303] A titre d'huile de phényl silicone, la phényl triméthicone (R_1 à R_{10} sont un méthyle ; p , q et $n = 0$; $m=1$ dans la formule ci-dessus) est préférable.

[0304] Les silicones liquides organomodifiés peuvent notamment contenir des groupes polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy. On peut ainsi citer le silicone KF-6017 proposé par Shin-Etsu, et les huiles Silwet® L722 et L77 de la société Union Carbide.

[0305] Les huiles hydrocarbonées peuvent être choisies parmi :

[0306] - des alcanes inférieurs linéaires ou ramifiés, éventuellement cycliques, en C_6 - C_{16} .

Les exemples que l'on peut mentionner incluent l'hexane, l'undécane, le dodécane, le tridécane et les isoparaffines, par exemple l'isohexadécane, l'isododécane et l'isodécane ; et

[0307] - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés contenant plus de 16 atomes de carbone, tels

que paraffines liquides, gelée de pétrole liquide, polydécènes et polyisobutènes hydrogénés tels que Parleam et squalane.

- [0308] À titre d'exemples préférés d'huiles hydrocarbonées, on peut citer, par exemple, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés tels que l'isohexadécane, l'isododécane, le squalane, l'huile minérale (par exemple, la paraffine liquide), la paraffine, la vaseline ou le pétrolatum, les naphtalènes, et similaires ; le polyisobutène hydrogéné, l'isoeicosane et le copolymère de décène/butène et leurs mélanges.
- [0309] Le terme « gras » dans l'alcool gras signifie l'inclusion d'un nombre relativement important d'atomes de carbone. Ainsi, les alcools qui comportent 4 atomes de carbone ou plus, de préférence 6 ou plus, et de préférence 12 atomes de carbone ou plus, sont compris dans la portée des alcools gras. L'alcool gras peut être saturé ou insaturé. L'alcool gras peut être linéaire ou ramifié.
- [0310] L'alcool gras peut avoir la structure R-OH dans laquelle R est choisi parmi des radicaux saturés et insaturés, linéaires et ramifiés contenant de 4 à 40 atomes de carbone, de préférence, de 6 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement, de 12 à 20 atomes de carbone. Dans au moins un mode de réalisation, R peut être choisi parmi les groupes alkyle en C_{12} - C_{20} et alcényle en C_{12} - C_{20} . R peut ou non être substitué par au moins un groupe hydroxyle.
- [0311] À titre d'exemples de l'alcool gras, on peut citer l'alcool laurique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool isostéarylique, l'alcool béhénylique, l'alcool undécylénique, l'alcool myristylique, l'octyldodécanol, l'hexyldécanol, l'alcool oléylique, l'alcool linoléylique, l'alcool palmitoléylique, l'alcool arachidonylique, l'alcool érucylique et leurs mélanges.
- [0312] Il est préférable que l'alcool gras soit un alcool gras saturé.
- [0313] Ainsi, l'alcool gras peut être choisi parmi des alcools en C_6 - C_{30} saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, de préférence des alcools en C_6 - C_{30} saturés, linéaires ou ramifiés, et plus préférentiellement, des alcools en C_{12} - C_{20} saturés, linéaires ou ramifiés.
- [0314] Le terme « alcool gras saturé » désigne ici un alcool ayant une longue chaîne carbonée saturée aliphatique. Il est préférable que l'alcool gras saturé soit choisi parmi n'importe quels alcools gras en C_6 - C_{30} saturés, linéaires ou ramifiés. Parmi les alcools gras en C_6 - C_{30} saturés, linéaires ou ramifiés, des alcools gras en C_{12} - C_{20} saturés, linéaires ou ramifiés peuvent être utilisés de préférence. Un quelconque alcool gras en C_{16} - C_{20} saturé, linéaire ou ramifié, peut être plus préférentiellement utilisé. Les alcools gras ramifiés C_{16} - C_{20} peuvent être encore plus préférentiellement utilisés.
- [0315] À titre d'exemples d'alcools gras saturés, on peut citer l'alcool laurique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool isostéarylique, l'alcool béhénylique, l'alcool undécylénique, l'alcool myristylique, l'octyldodécanol, l'hexyldécanol et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique,

l'octyldodécanol, l'hexyldécanol, ou un mélange de ceux-ci (par exemple, l'alcool cé-téarylique) ainsi que l'alcool béhénylique, peuvent être utilisés comme alcool gras saturé.

[0316] Selon au moins un mode de réalisation, l'alcool gras utilisé dans la composition selon la présente invention est de préférence choisi parmi l'octyldodécanol, l'hexyldécanol, et leurs mélanges.

[0317] Selon la présente invention, la (f) huile peut être entourée d'une pluralité de particules de complexe polyionique ou la (f) huile peut être présente dans la portion creuse d'une capsule formée par les particules de complexe polyionique. En d'autres termes, la (f) huile peut être couverte par les particules de complexe polyionique, ou une capsule formée par les particules de complexe polyionique inclut la (f) huile dans la portion creuse de la capsule.

[0318] La (f) huile qui est entourée par les particules de complexe polyionique ou présente dans la portion creuse de la capsule formée par les particules de complexe polyionique ne peut pas entrer directement en contact avec une substance kératineuse telle que la peau. Ainsi, même si la (f) huile a une sensation d'utilisation collante ou grasse, la composition selon la présente invention n'offrira pas une sensation collante ou grasse à l'utilisation.

[0319] La quantité de la (des) (f) huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus, et plus préférentiellement de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.

[0320] La quantité de la (des) (f) huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 50 % en poids ou moins, de préférence de 40 % en poids ou moins, et plus préférentiellement de 30 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

[0321] La quantité de la (des) (f) huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 50 % en poids, de préférence de 0,05 % à 40 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0322] [Ingrédients facultatifs]

[0323] La composition selon la présente invention peut comprendre, en plus des composants susmentionnés, au moins un ingrédient facultatif typiquement employé en cosmétique, qui peut être choisi parmi, spécifiquement, des tensioactifs (en particulier, des tensioactifs non ioniques) ou des émulsifiants, des épaississants hydrophiles ou lipophiles, des solvants organiques volatils ou non volatils tels que des polyols, en particulier des glycols, des silicones et des dérivés de silicone autres que la (f) huile, des extraits naturels dérivés d'animaux ou de légumes, des cires, des filtres UV et similaires, dans

une gamme qui n'affecte pas les effets de la présente invention.

- [0324] La composition selon la présente invention peut comprendre le ou les ingédien(s) facultatif(s) en une quantité de 0,01 % à 50 % en poids, de préférence de 0,05 % à 30 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0325] Cependant, il est préférable que la composition selon la présente invention inclue une quantité très limitée de tensioactif(s) ou d'émulsifiant(s). La quantité de tensioactif(s) ou d'émulsifiant(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % en poids ou moins, de préférence de 0,1 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 0,01 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition. Il est particulièrement préférable que la composition selon la présente invention ne comporte pas de tensioactif ou émulsifiant.
- [0326] [Composition]
- [0327] La composition selon la présente invention peut être utilisée en tant que composition cosmétique. Ainsi, la composition cosmétique selon la présente invention peut être destinée à être appliquée sur un fibre kératineuse. Par substance kératineuse, on entend ici une matière contenant de la kératine comme élément constitutif principal, et à titre d'exemple, la peau, le cuir chevelu, les lèvres, les cheveux ou poils et similaires. Il est préférable que la composition cosmétique selon la présente invention soit utilisée pour un processus cosmétique pour la fibre kératineuse, en particulier la peau.
- [0328] Ainsi, la composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique pour la peau, de préférence, une composition cosmétique de soin de la peau ou une composition de maquillage de la peau, et plus préférentiellement, une composition cosmétique de soin de la peau.
- [0329] La composition selon la présente invention peut être préparée en mélangeant les ingrédients essentiels et facultatifs ci-dessus selon l'un quelconque des processus qui sont bien connus de l'homme du métier.
- [0330] La composition selon la présente invention peut être préparée par mélange simple ou facile avec un moyen de mélange classique tel qu'un agitateur. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de cisailier fortement, par exemple à l'aide d'un homogénéisateur. De plus, le chauffage n'est pas nécessaire.
- [0331] Si la composition selon la présente invention inclut la (les) (f) huile(s), elle peut prendre la forme d'une émulsion, d'une émulsion H/E ou d'une émulsion E/H. Il est préférable que la composition selon la présente invention soit sous la forme d'une émulsion H/E car elle peut offrir une sensation de fraîcheur due à (e) l'eau qui en forme la phase externe.
- [0332] Il est préférable que la quantité de tensioactif(s) ou d'émulsifiant(s) dans l'émulsion, en particulier une émulsion H/E, soit de 3 % en poids ou moins, de préférence de 2 %

en poids ou moins, et plus préférentiellement de 1 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition, car le(s) tensioactif(s) peut/peuvent affecter négativement la résistance à l'eau. Il est particulièrement préférable que l'émulsion, en particulier une émulsion H/E, ne contienne aucun agent tensioactif ou émulsifiant.

[0333] La composition selon la présente invention peut être utilisée pour préparer facilement un film, appelé le film selon la présente invention. Le (a) polymère cationique et le (b) polymère anionique, ainsi que le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci, qui peuvent former un complexe polyionique, peuvent s'intégrer pour former un film continu.

[0334] Ainsi, la présente invention peut également porter sur un processus de préparation d'un film, de préférence un film cosmétique, facultativement d'une épaisseur de 0,1 μm ou plus, plus préférentiellement de 1,5 μm ou plus, et encore plus préférentiellement de 2 μm ou plus, comprenant :

[0335] l'application sur un substrat, de préférence une substance kératineuse, plus préférentiellement la peau, de la composition selon la présente invention ; et

[0336] le séchage de la composition.

[0337] La borne supérieure de l'épaisseur du film selon la présente invention n'est pas limitée. Ainsi, par exemple, l'épaisseur du film selon la présente invention peut être de 1 mm ou moins, de préférence 500 μm ou moins, plus préférentiellement 300 μm ou moins, et encore plus préférentiellement 100 μm ou moins.

[0338] Étant donné que le processus ci-dessus pour la préparation du film selon la présente invention comprend les étapes d'application de la composition selon la présente invention sur un substrat, de préférence une substance kératineuse, et plus préférentiellement la peau, et de séchage de la composition, le processus selon la présente invention ne nécessite pas de dépôt à la tournette ou de pulvérisation, et il est donc même possible de préparer facilement un film relativement épais. Ainsi, le processus de préparation du film selon la présente invention peut préparer un film relativement épais sans aucun équipement spécial tel que des tournettes de dépôt et des machines de pulvérisation.

[0339] Même si le film selon la présente invention est relativement épais, il est encore fin et peut être transparent, et peut donc ne pas être facile à percevoir. Ainsi, le film selon la présente invention peut être utilisé de préférence comme film cosmétique.

[0340] Si le substrat n'est pas une substance kératineuse telle que la peau, la composition selon la présente invention peut être appliquée sur un substrat fait de toute matière autre que la kératine. Les matières du substrat non kératineux ne sont pas limitées. Deux matières ou plus peuvent être utilisées en combinaison. Ainsi, un seul type de matière ou une combinaison de différents types de matières peuvent être utilisés. Dans tous les cas, il est préférable que le substrat soit souple ou élastique.

- [0341] Si le substrat n'est pas une substance kératineuse, il est préférable que le substrat soit soluble dans l'eau, car il est possible de laisser le film selon la présente invention en lavant le substrat à l'eau. À titre d'exemples des matières solubles dans l'eau, il peut être fait mention de polyacides (méthacryliques), de polyéthylèneglycols, de polyacrylamides, de polyalcool vinylique (PVA), d'amidon, d'acétates de cellulose, et similaires. Le PVA est préférable.
- [0342] Si le substrat non kératineux se présente sous la forme d'une feuille, il peut avoir une épaisseur supérieure à celle du film selon la présente invention, afin de faciliter la manipulation du film fixé à la feuille de substrat. L'épaisseur de la feuille de substrat non kératineux n'est pas limitée, mais peut être comprise entre 1 μm et 5 mm, de préférence de 10 μm à 1 mm, et plus préférentiellement de 50 à 500 μm .
- [0343] Il est plus préférable que le film selon la présente invention puisse être libéré du substrat non kératineux. Le mode de libération n'est pas limité. Par conséquent, le film selon la présente invention peut être décollé du substrat non kératineux, ou libéré par la dissolution de la feuille de substrat dans un solvant tel que l'eau.
- [0344] La présente invention peut également concerner :
- [0345] (1) Un film, de préférence cosmétique, de préférence d'une épaisseur de préférence supérieure à 0,1 μm , plus préférentiellement supérieure à 1,5 μm , et encore plus préférentiellement supérieure à 2 μm , préparé par un processus comprenant :
- [0346] l'application sur un substrat, de préférence une substance kératineuse, et plus préférentiellement sur la peau, de la composition selon la présente invention ; et
- [0347] le séchage de la composition,
- [0348] et
- [0349] (2) Un film, de préférence un film cosmétique, facultativement d'une épaisseur supérieure de préférence à 0,1 μm , plus préférentiellement supérieure à 1,5 μm , encore plus préférentiellement supérieure à 2 μm , comprenant :
- [0350] (a) au moins un polymère cationique ;
- [0351] (b) au moins un polymère anionique ;
- [0352] (c) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de ceux-ci ;
- [0353] facultativement (f) au moins une huile,
- [0354] dans lequel
- [0355] le (b) polymère anionique est choisi parmi les acides hyaluroniques et leurs dérivés.
- [0356] Les explications ci-dessus concernant les polymères (a) cationique et (b) anionique ainsi que le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci et la (f) huile peuvent s'appliquer à ceux des films (1) et (2) ci-dessus.
- [0357] Le film selon la présente invention ainsi obtenu ci-dessus peut être autoportant. Le terme « autoportant » signifie ici que le film selon la présente invention peut se

présenter sous la forme d'une feuille et peut être manipulé comme une feuille indépendante sans l'assistance d'un substrat ou d'un support. Ainsi, le terme « autoportant » peut avoir la même signification que « autoporteur ».

[0358] Il est préférable que le film ci-dessus selon la présente invention soit hydrophobe.

[0359] Dans le présent mémoire descriptif, le terme « hydrophobe » signifie que la solubilité du polymère dans l'eau (de préférence avec un volume de 1 litre) à 20-40 °C, de préférence de 25-40 °C, et plus préférentiellement de 30-40 °C est inférieure à 10 % en poids, de préférence inférieure à 5 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 1 % en poids, et encore plus préférentiellement inférieure à 0,1 % en poids, par rapport au poids total du polymère. Il est le plus préférable que le polymère ne soit pas soluble dans l'eau.

[0360] Si le film ci-dessus selon la présente invention est hydrophobe, le film peut avoir des propriétés de résistance à l'eau et, par conséquent, il peut rester sur une substance kératineuse telle que la peau, même si la surface de la substance kératineuse est mouillée en raison, par exemple, de la transpiration ou de la pluie. Ainsi, lorsque le film selon la présente invention offre un effet cosmétique, l'effet cosmétique peut durer longtemps.

[0361] D'autre part, le film selon la présente invention peut être facilement retiré d'une substance kératineuse telle que la peau dans des conditions alcalines telles qu'un pH de 8 à 12, de préférence de 9 à 11. Par conséquent, le film est difficile à éliminer avec de l'eau, tandis qu'il peut être facilement retiré avec un savon qui peut procurer de telles conditions alcalines.

[0362] Le film selon la présente invention peut comprendre au moins une couche de polymère biocompatible et/ou biodégradable. Deux polymères biocompatibles et/ou biodégradables ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère biocompatible et/ou biodégradable ou une combinaison de différents types de polymères biocompatibles et/ou biodégradables peut être utilisée.

[0363] Le terme polymère « biocompatible » dans le présent mémoire descriptif signifie que le polymère n'a pas d'interaction excessive entre le polymère et les cellules du corps vivant, y compris la peau, et que le polymère n'est pas reconnu par le corps vivant comme un matériau étranger.

[0364] Le terme polymère « biodégradable » dans le présent mémoire descriptif signifie que le polymère peut être dégradé ou décomposé dans un corps vivant en raison, par exemple, du métabolisme du corps vivant lui-même ou du métabolisme des micro-organismes qui peuvent être présents dans le corps vivant. De plus, le polymère biodégradable peut être dégradé par hydrolyse.

[0365] Si le film selon la présente invention comprend un polymère biocompatible et/ou biodégradable, il est moins irritant ou non irritant pour la peau, et ne provoque aucune éruption cutanée. En outre, en raison de l'utilisation d'un polymère biocompatible et/

ou biodégradable, le film selon la présente invention peut bien adhérer à la peau.

[0366] Le film selon la présente invention peut être utilisé pour des traitements cosmétiques de substances kératineuses, de préférence la peau, en particulier le visage. Le film selon la présente invention peut revêtir n'importe quelle forme. Par exemple, il peut être utilisé comme masque complet ou comme timbre pour une partie du visage telle que la joue, le nez et le contour des yeux.

[0367] Si le film selon la présente invention comporte au moins un filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau, il peut offrir des effets d'écran aux UV dérivés du filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau. Normalement, un filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau peut être retiré de la surface d'un substrat kératineux tel que la peau par l'eau comme la transpiration et la pluie. Cependant, comme le filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau est inclus dans le film, il est difficile de retirer le filtre UV hydrophile ou soluble dans l'eau avec de l'eau, ce qui entraîne des effets d'écran aux UV durables.

[0368] [Processus et utilisation cosmétique]

[0369] La présente invention concerne également :

[0370] un processus cosmétique pour une substance kératineuse telle que la peau, comprenant : l'application sur la substance kératineuse de la composition selon la présente invention ; et le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la substance kératineuse ; et

[0371] une utilisation de la composition selon la présente invention pour la préparation d'un film cosmétique sur une substance kératineuse telle que la peau.

[0372] Le processus cosmétique désigne ici un procédé cosmétique non thérapeutique de soin et/ou maquillage de la surface d'une substance kératineuse telle que la peau.

[0373] Dans à la fois le processus et l'utilisation ci-dessus, le film cosmétique ci-dessus est résistant à l'eau d'un pH inférieur ou égal à 7, et peut être retiré avec de l'eau d'un pH supérieur à 7, de préférence 8 ou plus et, de préférence, 9 ou plus.

[0374] En d'autres termes, le film ci-dessus peut être résistant à l'eau dans des conditions neutres ou acides telles qu'un pH de 7 ou moins, de préférence dans une plage de 6 ou plus et 7 ou moins et, plus préférentiellement, dans une gamme de 5 ou plus et 7 ou moins, tandis que le film cosmétique ci-dessus peut être retiré dans des conditions alcalines telles qu'un pH supérieur à 7, de préférence 8 ou plus, et plus préférentiellement de 9 ou plus. La limite supérieure du pH est de préférence 13, plus préférentiellement 12, et encore plus préférentiellement 11.

[0375] Par conséquent, le film cosmétique ci-dessus peut être résistant à l'eau et peut donc rester sur une substance kératineuse telle que la peau même si la surface de la substance kératineuse est mouillée en raison, par exemple, de la transpiration ou de la pluie. D'autre part, le film cosmétique ci-dessus peut être facilement retiré d'une

substance kératineuse telle que la peau dans des conditions alcalines. Par conséquent, le film selon la présente invention est difficile à éliminer avec de l'eau, tandis qu'il peut être facilement éliminé avec un savon qui peut procurer des conditions alcalines.

- [0376] Si le film cosmétique ci-dessus comprend un filtre UV qui peut être présent dans la composition selon la présente invention, le film cosmétique ci-dessus peut protéger une substance kératineuse telle que la peau des rayons UV, limitant ainsi le noircissement de la peau, améliorant la couleur et l'uniformité du teint, et/ou traitant le vieillissement de la peau.
- [0377] En outre, le film cosmétique ci-dessus peut avoir des effets cosmétiques tels que la capture du sébum, la matification de l'aspect d'un substrat de kératine tel que la peau, l'absorption ou l'absorption d'une mauvaise odeur, et/ou la protection de la substance kératineuse contre, par exemple, la saleté ou la pollution, en raison des propriétés du complexe polyionique dans le film cosmétique, même si le film cosmétique ne contient aucun ingrédient actif cosmétique.
- [0378] En outre, le film cosmétique ci-dessus peut immédiatement changer ou modifier l'aspect de la peau en modifiant la réflexion de la lumière sur la peau et autres, même si le film cosmétique ne contient aucun ingrédient actif cosmétique. Il est donc possible que le film cosmétique ci-dessus dissimule des défauts cutanés tels que des pores ou des rides. En outre, le film cosmétique ci-dessus peut immédiatement changer ou modifier la sensation au toucher de la peau en modifiant la rugosité de surface de la peau et similaire. En outre, le film cosmétique ci-dessus peut protéger immédiatement la peau en couvrant la surface de la peau et en faisant écran pour la peau, en tant que barrière, contre des contraintes environnementales telles que les polluants, les contaminants et autres.
- [0379] Les effets cosmétiques ci-dessus peuvent être ajustés ou contrôlés en modifiant la composition chimique, l'épaisseur et/ou la rugosité de surface du film cosmétique ci-dessus.
- [0380] Si le film cosmétique ci-dessus contient au moins un ingrédient actif cosmétique autre que la (f) huile, le film cosmétique peut avoir des effets cosmétiques procurés par le ou les ingrédients actifs cosmétiques. Par exemple, si le film cosmétique contient au moins un ingrédient actif cosmétique choisi parmi les agents anti-âge, les agents anti-sébum, les agents déodorants, les agents anti-transpirants, les agents blanchissants et un mélange de ceux-ci, le film cosmétique peut traiter le vieillissement de la peau, absorber le sébum sur la peau, contrôler la transpiration sur la peau et/ou le blanchiment de la peau.
- [0381] Il est également possible d'appliquer une composition cosmétique de maquillage sur le film ou la feuille cosmétique selon la présente invention après son application sur la peau.

EXEMPLES

[0382] La présente invention sera décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples.

Toutefois, ces exemples ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention.

[Exemples 1 à 3 et exemples comparatifs 1 à 4]

[0383] [Préparation]

[0384] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et les exemples comparatifs 1 et 4 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le tableau 1 conformément aux étapes 1 à 8 suivantes.

[0385] 1. Les ingrédients de la Phase A ont été mélangés et homogénéisés à 75 °C+/-5 °C pour obtenir un mélange de Phase A.

[0386] 2. Les ingrédients de la phase B ont été ajoutés au mélange de phase A obtenu à l'étape 1 et homogénéisés à 75 °C+/-5 °C pour obtenir un mélange de phases A et B.

[0387] 3. L'ingrédient de la phase C a été ajouté au mélange des phases A et B ci-dessus obtenu à l'étape 2 et homogénéisé à 75 °C+/-5 °C pour obtenir un mélange des phases A, B et C.

[0388] 4. L'ingrédient de la phase D a été ajouté au mélange ci-dessus des phases A, B et C obtenu à l'étape 3 et homogénéisé à 75 °C+/-5 °C pour obtenir un mélange des phases A, B, C et D.

[0389] 5. L'ingrédient de la Phase E a été ajouté au mélange des phases A, B, C et D ci-dessus obtenu à l'étape 4 et homogénéisé à 75 °C+/-5 °C pour obtenir un mélange des Phases A, B, C, D et E.

[0390] 6. Les ingrédients de la phase F ont été ajoutés au mélange des phases A, B, C, D et E obtenu à l'étape 5, et homogénéisés à 75 °C+/-5 °C pour obtenir un mélange des phases A, B, C, D, E et F.

[0391] 7. L'ingrédient de la phase G a été ajouté au mélange ci-dessus des phases A, B, C, D, E et F obtenu à l'étape 6, et homogénéisé à température ambiante pour obtenir un mélange des phases A, B, C, D, E, F et G.

[0392] 8. L'ingrédient de la phase H a été ajouté au mélange des phases A, B, C, D, E, F et G ci-dessus obtenu à l'étape 7 et homogénéisé à température ambiante pour obtenir une composition homogène.

[0393] Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients dans le Tableau 1 sont toutes basées sur un « % en poids » de matières premières.

[0394] Les (a) à (f) du Tableau 1 correspondent à ceux des revendications.

[0395] [Tableaux1]

Phase			Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. Ex. 1	Ex. comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. Comp. 4
A	(e)	Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
		Propanediol	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
		Pentylène glycol	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
		Chlorphénésine	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
		Éthylènediamine disuccinate trisodique	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
		Bétaïne	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
B		Stéarate citrate de glycéryle	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
		Caprate de polyglycéryle -4	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
	(f)	Alcool béhénilyque	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	(f)	Myristate d'isopropyle	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	(f)	Isononanoate de cétéaryle	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	(f)	Squalane	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
C	(a)	Hyaluronate de sodium	0,15	0,15	0,15	-	0,15	0,15	0,15

H		Hydroxyde de potassium	qs	qs	qs	qs	qs	qs	qs
Contrôle du sébum			Bon	Bon	Bon	Mauvais	Mauvais	Mauvais	Mauvais
Nouille			Bon	Bon	Bon	Mauvais	Mauvais	Mauvais	Bon
Stabilité			Bonne	Bonne	Bon	Bonne	Bonne	Bonne	Mauvais

[0396] Taille de particule : taille de particule moyenne en nombre déterminée par microscopie

[0397] [Évaluations]

[0398] (Contrôle du sérum)

[0399] Chacune des compositions selon les exemples 1-3 et les exemples comparatifs 1-4 a été étalée sur une feuille de contraste avec un applicateur de film automatique pour former une couche de 100 µm et laissée sécher à 37 °C pendant 24 heures. Ensuite, une composition de sébum/sueur artificielle avec la formulation indiquée dans le Tableau 2 suivant a été pulvérisée sur la couche au-dessus sur la carte de contraste, à température ambiante. La quantité de la composition de sébum/sueur artificielle pulvérisée sur chacune des couches ci-dessus était la même.

[0400] [Tableaux2]

	(% en poids)
Acide oléique	20,0
Poly(oxy-1,2-éthanediyle)	1,0
Eau	79,0
Total	100,0

[0401] Après 24 heures, la rugosité de surface de la couche au-dessus a été observée par un microscope confocal. La rugosité de surface a été évaluée selon les critères suivants :

[0402] Bonne Rugosité de surface élevée

[0403] Mauvaise Faible rugosité de surface

[0404] Une rugosité de surface élevée signifie que la couche absorbait la composition de sébum/sueur artificielle et l'y maintenait pendant une longue période. La rugosité élevée de la surface est également bonne pour présenter un effet mat. Ainsi, la rugosité élevée de la surface reflète de bons effets de contrôle du sébum.

[0405] Les compositions selon les exemples 1-3 ont pu former une surface suffisamment

rugueuse. D'autre part, les compositions selon les exemples comparatifs 1-4 n'ont pas pu former de surface suffisamment rugueuse. Ces résultats reflètent le fait qu'une combinaison d'un complexe polyionique et d'un polymère superabsorbant peut offrir des effets anti-sébum renforcés qui peuvent contribuer à un aspect mat.

[0406] (Nouille)

[0407] La composition du sébum/sueur artificielle avec la formulation montrée dans le Tableau 2 ci-dessus a été appliquée sur une biopeau. Ensuite, chacune des compositions selon les exemples 1-3 et les exemples comparatifs 1-4 a été appliquée sur la biopeau, et étalée avec un doigt, puis séchée à 40 °C. Ensuite, un fond de teint a été appliqué dessus et frotté. La formation de nouilles du fond de teint a été évaluée selon les critères suivants.

[0408] Bonne : Pas ou peu de nouilles ont été observées

[0409] Mauvaise : Des nouilles ont été observées de façon notable

[0410] Nouilles : Agrégation qui apparaît comme un résidu de gomme produit pendant l'application

[0411] Les compositions selon les exemples 1-3 n'ont induit que peu ou pas de nouilles. D'autre part, les compositions selon les exemples comparatifs 1-3 ont induit un nombre notable de nouilles. Ces résultats traduisent le fait que le complexe polyionique peut supprimer la formation de nouilles.

[0412] (Stabilité)

[0413] Chacune des compositions selon les exemples 1-3 et les exemples comparatifs 1-4 a été stockée dans un récipient transparent à 45 °C pendant 2 mois. La stabilité des compositions a été observée visuellement et évaluée selon les critères suivants.

[0414] Bonne : L'uniformité de la composition était maintenue.

[0415] Mauvaise : L'uniformité de la composition n'était pas maintenue (une libération d'eau ou une séparation de phase a été constatée de façon notable).

[0416] Les résultats sont montrés dans le tableau 1.

[0417] Les compositions selon les exemples 1 à 3 étaient stables. D'autre part, la composition selon l'exemple comparatif 4 était instable. Ces résultats traduisent le fait qu'un polymère superabsorbant peut renforcer la stabilité d'une composition comportant un complexe polyionique.

Revendications

- [Revendication 1] Composition, comprenant :
- (a) au moins un polymère cationique ;
 - (b) au moins un polymère anionique ;
 - (c) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci ;
 - (d) au moins un polymère superabsorbant ; et
 - (e) de l'eau,
- dans laquelle
- le (b) polymère anionique est choisi parmi les acides hyaluroniques et leurs dérivés, et
 - le (d) polymère superabsorbant est sous la forme de particules d'une taille moyenne de particule de 5 μm à 500 μm , de préférence 10 μm à 400 μm , et plus préférentiellement 15 μm à 300 μm .
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle le (a) polymère cationique comporte au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement sélectionnée dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le (a) polymère cationique est sélectionné dans le groupe consistant en les cyclo-polymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallylammonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkyl ammonium, les (co)polyamines telles que les chitosans et les (co)polylysines, les (co)polyacides aminés cationiques tels que le collagène, de polymères de cellulose cationique et leurs sels.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la composition comprend au moins deux acides hyaluroniques de poids moléculaire différent, de préférence un premier acide hyaluronique d'un poids moléculaire inférieur ou égal à 100 kDa et un second acide hyaluronique d'un poids moléculaire supérieur ou égal à 500 kDa, et plus préférentiellement un premier acide hyaluronique d'un poids moléculaire inférieur ou égal à 50 kDa et un second acide hyaluronique d'un poids moléculaire supérieur ou égal à 1000 kDa, en tant que les (b) polymères anioniques.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des Revendications 1 à 4, dans

laquelle le (c) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou le(s) sel(s) de celui-ci est un acide organique ou un (des) sel(s) de celui-ci, de préférence un acide organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou un (des) sel(s) de celui-ci, et plus préférentiellement l'acide phytique ou des sels de celui-ci.

- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le (d) polymère superabsorbant est sélectionné parmi les polymères(méth)acryliques ou (méth)acrylates réticulés, des amidons greffés avec un ou plusieurs polymères acryliques ou acrylates, et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le pH de la composition est compris entre 3 et 9, de préférence entre 3,3 et 8,0, et plus préférentiellement entre 3,5 et 8.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, la composition comprenant en outre (f) au moins une huile.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la composition est une composition cosmétique, de préférence une composition cosmétique pour la peau, et plus préférentiellement, une composition cosmétique de soin de la peau.
- [Revendication 10] Processus cosmétique pour une substance kératineuse telle que la peau, comprenant
l'application sur la matière kératineuse de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ; et
le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la substance kératineuse.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.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'ETABLISSEMENT DU PRESENT 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 CITES DANS LE PRESENT 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**

NEANT

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

WO 2022/131351 A1 (OREAL [FR]; MITSUDA
SHINOBU [JP]; OGATA HIROYUKI [JP])
23 juin 2022 (2022-06-23)

JP 2022 093930 A (OREAL)
24 juin 2022 (2022-06-24)

WO 2021/125069 A1 (OREAL [FR]; SHIROYA
TOSHIFUMI [JP] ET AL.)
24 juin 2021 (2021-06-24)

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

NEANT