

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 045 337**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **15 62601**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/37** (2016.01), A 61 K 8/29, A 61 K 8/31,
A 61 K 8/34, A 61 K 8/89, A 61 K 8/891, A 61 K 8/895,
A 61 K 8/90, A 61 P 1/02

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ COMPOSITION DE TYPE GEL/GEL A BASE DE PIGMENTS ENROBES HYDROPHOBES,
D'UN COMPOSE GLYCOL PARTICULIER ET D'AU MOINS UNE HUILE POLAIRE.

②② Date de dépôt : 17.12.15.

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 : 23.06.17 Bulletin 17/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 03.01.20 Bulletin 20/01.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : VALVERDE ELODIE.

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

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

FR 3 045 337 - B1



Composition de type gel/gel à base de pigments enrobés hydrophobes, d'un composé glycol particulier et d'au moins une huile polaire

La présente invention vise à proposer pour le domaine du soin et/ou du maquillage des matières kératiniques, notamment de la peau et/ou des lèvres, et en particulier de la peau, et des fibres kératiniques, notamment les sourcils, une nouvelle galénique tout particulièrement intéressante au regard de ses performances techniques et des ressentis sensoriels qu'elle procure à l'utilisateur lors de son application sur celles-ci et en particulier sur la peau.

Par « matières kératiniques », on entend notamment la peau, les lèvres, les sourcils et/ou les cils, en particulier la peau et/ou les sourcils, et de préférence la peau.

Les compositions cosmétiques, par exemple de fond de teint, sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique à la peau, mais également pour camoufler, et/ou unifier les imperfections du relief de la peau telles que les rides et/ou les ridules et/ou les cicatrices. A cet égard, de nombreuses formulations, solides ou fluides, anhydres ou non, ont à ce jour été développées.

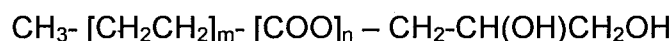
Il existe à ce jour des compositions multiphasiques qui sont intéressantes au regard des propriétés de maquillage qu'elles confèrent, notamment de matité et de couvrance et de tenue du maquillage.

Des compositions, dites gel-gel, ont déjà été proposées dans le domaine cosmétique et sont particulièrement intéressantes comme alternatives aux émulsions qui ont tendance à donner une sensation importante de gras et de collant, un manque de fraîcheur et un manque de légèreté pour les textures obtenues. Ce type de formulations associe une phase aqueuse gélifiée à une phase huileuse gélifiée. Ainsi, des formulations gel/gel sont décrites dans Almeida et al, Pharmaceutical Development and Technology, 2008, 13:487, tableaux 1 et 2, page 488 ; WO 99/65455 ; PI 0405758-9 ; WO 99/62497 ; JP 2005-112834 et WO 2008/081175, FR2984736, FR3002444, FR3004343, WO14/128680, WO14/128678. Cependant, ces formulations ne sont pas pleinement satisfaisantes. En effet, l'utilisation de matériaux particuliers tels que des pigments traités hydrophobes à de fortes teneurs dans la phase grasse des compositions de type gel/gel a tendance à augmenter la viscosité de ladite phase grasse. Un écart important de viscosité entre le gel de la phase aqueuse et le gel de la phase grasse a tendance à conduire à des compositions de type gel/gel macroscopiquement inhomogènes : le gel huileux pigmenté très concentré se disperse en macro-domaines qui sont alors visibles à l'œil nu et donne un aspect inesthétique au produit. Ces hétérogénéités macroscopiques peuvent conduire à une dégradation du ressenti sensoriel à l'application (ie : fraîcheur, légèreté, émollience, confort, couvrance des imperfections) ainsi qu'à une perte de stabilité de la composition dans le temps.

Il subsiste donc le besoin de trouver de nouvelles formulations du type gel-gel qui confèrent de bonnes propriétés de maquillage comme la matité, une bonne

couvance, de bonnes propriétés sensorielles telles que la fraîcheur et la légèreté à l'application ainsi qu'une bonne tenue dans le temps sans les inconvénients énoncés précédemment.

- 5 La demanderesse a découvert de manière surprenante que cet objectif pouvait être atteint avec une composition, notamment comprenant un milieu physiologiquement acceptable, notamment de revêtement des matières kératiniques, plus particulièrement de maquillage et/ou de soin des matières
- 10 kératiniques, telles que la peau, contenant :
- au moins une phase aqueuse gélifiée par au moins un agent gélifiant hydrophile ; et
 - au moins une phase huileuse gélifiée par au moins un agent gélifiant lipophile et comprenant au moins une huile polaire ; lesdites phases y formant un mélange macroscopiquement homogène et ladite composition comprenant en outre :
- 15 i) au moins un pigment enrobé hydrophobe ; et
- ii) au moins un composé glycol de formule suivante (1) :



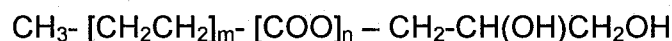
20 (1)

dans laquelle

- m étant compris entre 2 et 4
- n étant égal à 0 ou 1.

25 Cette découverte est à la base de l'invention.

- Ainsi, selon l'un de ses aspects, la présente invention concerne une composition, notamment comprenant un milieu physiologiquement acceptable, notamment de revêtement des matières kératiniques, plus particulièrement de maquillage et/ou
- 30 de soin des matières kératiniques, telles que la peau, contenant :
- au moins une phase aqueuse gélifiée par au moins un agent gélifiant hydrophile ; et
 - au moins une phase huileuse gélifiée par au moins un agent gélifiant lipophile et comprenant au moins une huile polaire ; lesdites phases y formant un mélange macroscopiquement homogène et ladite composition comprenant en outre :
- 35 i) au moins un pigment enrobé hydrophobe ; et
- ii) au moins un composé glycol de formule suivante (1) :



40 (1)

dans laquelle

- m étant compris entre 2 et 4
- n étant égal à 0 ou 1.

45 L'invention concerne également un procédé de revêtement des matières kératiniques, plus particulièrement de maquillage et/ou de soin des matières

kératiniques, telle que la peau, caractérisé en ce qu'il comprend l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition telle que définie précédemment, comprenant au moins une étape de mélange :

- de la phase aqueuse gélifiée par au moins un agent gélifiant hydrophile ; et

- de la phase huileuse gélifiée par au moins un agent gélifiant lipophile et comprenant au moins d'une huile polaire dans des conditions propices à l'obtention d'un mélange macroscopiquement homogène ; ladite composition comprenant en outre au moins un pigment enrobé hydrophobe et au moins un composé de formule (1).

Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comprend une étape de mélange d'au moins trois phases gélifiées voire plus.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le mélange des phases gélifiées telles que décrites précédemment est réalisé à température ambiante.

Définitions

Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par « matière kératinique » la peau (corps, visage, contour des yeux), les lèvres, les cils et les sourcils. Plus particulièrement, on entend par « matière kératinique » la peau.

Par "physiologiquement acceptable", on entend compatible avec la peau et/ou ses phanères, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.

GEL-GEL

Tout d'abord, il est important de noter qu'une composition selon l'invention de type gel-gel est différente d'une émulsion.

Une émulsion est généralement constituée d'une phase liquide huileuse et d'une phase liquide aqueuse. Il s'agit d'une dispersion de gouttelettes de l'une des deux phases liquides dans l'autre. La taille des gouttelettes formant la phase dispersée de l'émulsion est typiquement de l'ordre du micromètre (0,1 à 100 µm). De plus, une émulsion requiert la présence d'un tensio-actif ou d'un émulsifiant pour assurer sa stabilité dans le temps.

A l'inverse, une composition selon l'invention consiste en un mélange macroscopiquement homogène de deux phases gélifiées non miscibles. Ces deux phases possèdent toutes deux une texture de type gel. Cette texture se traduit notamment visuellement par un aspect consistant et/ou crémeux.

On entend par « *mélange macroscopiquement homogène* », un mélange dans lequel chacune des phases gélifiées ne peut être individualisé à l'œil nu.

- 5 Plus précisément, dans une composition selon l'invention, la phase aqueuse gélifiée et la phase huileuse gélifiée interpénètrent et forment ainsi un produit stable et consistant. Cette consistance est atteinte par mélange des macro-domaines interpénétrés. Ces macro-domaines interpénétrés ne sont pas des objets mesurables. Ainsi, au microscope, la composition selon l'invention est très
10 différente d'une émulsion. Une composition selon l'invention ne peut non plus être caractérisée comme ayant un « *sens* », i.e. un sens H/E ou E/H.

- Ainsi, une composition selon l'invention possède une consistance de type gel. La stabilité de la composition est durable sans tensio-actif. Par conséquent, une
15 composition notamment cosmétique selon l'invention ne requière pas de tensio-actif ni d'émulsifiant siliconée pour assurer sa stabilité dans le temps.

- Il est connu de l'état de l'art d'observer la nature intrinsèque d'un mélange de gels aqueux et huileux dans une composition de type gel-gel, par exemple, en
20 introduisant une matière colorante soit dans la phase gélifiée aqueuse soit dans la phase gélifiée lipophile, avant la formation de la composition de type gel-gel. Lors de l'inspection visuelle, dans une composition de type gel-gel, la matière colorante semble uniformément dispersée, même si le colorant est présent uniquement dans la phase aqueuse gélifiée ou dans la phase huileuse gélifiée. En effet, si
25 deux colorants différents de couleurs distinctes sont introduits respectivement dans la phase huileuse et dans la phase aqueuse, avant la formation de la composition de type gel-gel, les deux couleurs peuvent être observées comme uniformément dispersées dans toute la composition de type gel-gel. Cela est différent d'une émulsion dans laquelle, si un colorant, soluble dans l'eau ou
30 soluble dans l'huile, est introduit respectivement dans les phases aqueuse et huileuse, avant de former l'émulsion, on observera uniquement la couleur du colorant présent dans la phase externe (Remington: The Science and Practice of Pharmacy, 19th Edition (1995), Chapitre 21, page 282).

- 35 Il est également connu de distinguer une composition de type gel-gel d'une émulsion en effectuant un « *test de la goutte* ». Ce test consiste à démontrer la nature bi-continue d'une composition de type gel-gel. En effet, comme mentionné précédemment, la consistance d'une composition est obtenue grâce à l'interpénétration des domaines gélifiés aqueux et huileux. Par conséquent, la
40 nature bi-continue d'une composition de type gel-gel peut être mise en évidence par un simple test avec respectivement des solvants hydrophile et hydrophobe. Ce test consiste à déposer, d'une part, une goutte d'un solvant hydrophile sur un premier échantillon de la composition testée, et d'autre part, une goutte d'un solvant hydrophobe sur un second échantillon de la même composition testée, et
45 d'analyser le comportement des deux gouttes de solvants. Dans le cas d'une émulsion H/E, la goutte de solvant hydrophile diffuse dans l'échantillon et la goutte de solvant hydrophobe reste à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'une émulsion E/H, la goutte de solvant hydrophile reste à la surface de l'échantillon et

la goutte de solvant hydrophobe diffuse dans tout l'échantillon. Finalement, dans le cas d'une composition de type gel-gel (système bi-continu), les gouttes hydrophile et hydrophobe diffusent dans tout l'échantillon.

- 5 Dans le cas de la présente invention, le test qui sera privilégié pour distinguer une composition de type gel-gel d'une émulsion est un test de dilution. En effet, dans une composition de type gel-gel, les domaines gélifiés aqueux et huileux interpénètrent et forment une composition consistante et stable, dans laquelle le comportement dans l'eau et dans l'huile est différent du comportement d'une
- 10 émulsion. Par conséquent, le comportement lors d'une dilution d'une composition de type gel-gel (système bi-continu) peut être comparé à celui d'une émulsion.

Plus spécifiquement, le test de dilution consiste à mettre 40 g de produit et 160 g de solvant de dilution (eau ou huile) dans un bécher en plastique de 500 mL. La

15 dilution est effectuée sous agitation contrôlée pour éviter tout phénomène d'émulsification. En particulier, ceci est effectué en utilisant un mélangeur à mouvement planétaire : Speed Mixer TM DAC400FVZ®. La vitesse du mélangeur est réglée à 1500 rpm pendant 4 minutes. Enfin, l'observation de l'échantillon résultant est effectuée à l'aide d'un microscope optique à un grossissement de x

20 100 (x10x10). Il peut être noté que les huiles comme Parleam® et Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 5CS® commercialisés par Dow Corning conviennent comme solvant de dilution au même titre qu'une des huiles contenue dans la composition.

Dans le cas d'une composition de type gel-gel (système bi-continu), lorsqu'elle est

25 diluée dans l'huile ou dans l'eau, un aspect hétérogène est toujours observé. Quand une composition de type gel-gel (système bi-continu) est diluée dans de l'eau, on observe des morceaux de gel huileux en suspension et quand une composition de type gel-gel (système bi-continu) est diluée dans de l'huile, on observe des morceaux de gel aqueux en suspension.

30 Au contraire, lors de la dilution, les émulsions présentent un comportement différent. Une émulsion H/E, lorsqu'elle est diluée dans un solvant aqueux, se réduit progressivement sans présenter d'aspect hétérogène et grumeleux. Cette même émulsion H/E, lors de la dilution avec l'huile, présente une apparence

35 hétérogène (morceaux d'émulsion H/E suspendus dans l'huile). Une émulsion E/H, lorsqu'elle est diluée avec un solvant aqueux, présente une apparence hétérogène (morceaux d'émulsion E/H suspendus dans l'eau). Cette même émulsion E/H, lorsqu'elle est diluée dans l'huile se réduit progressivement sans présenter d'aspect hétérogène et grumeleux.

40 Selon la présente invention, la phase gélifiée aqueuse et la phase gélifiée huileuse formant une composition selon l'invention y sont présentes dans un rapport pondéral variant de 95/5 à 5/95. Plus préférentiellement, la phase aqueuse et la phase huileuse sont présentes dans un rapport pondéral variant de 30/70 à 80/20.

45 Le rapport entre les deux phases gélifiées est ajusté selon les propriétés cosmétiques recherchées.

Ainsi, dans le cas d'une composition de maquillage, en particulier du visage, il sera avantageux de favoriser un rapport pondéral phase gélifiée aqueuse/phase gélifiée huileuse supérieur à 1, notamment variant de 60/40 à 90/10, de préférence variant de 60/40 à 80/20, préférentiellement de 60/40 à 70/30 et encore plus préférentiellement de favoriser un rapport pondéral phase gélifiée aqueuse/phase gélifiée huileuse de 60/40 ou de 70/30.

Ces ratios préférés sont particulièrement avantageux pour obtenir des compositions fraîches et légères.

Avantageusement, une composition selon l'invention peut se présenter donc sous l'aspect d'un gel crémeux possédant une contrainte minimale au dessous de laquelle elle ne s'écoule pas sauf à avoir été soumise à une sollicitation mécanique externe.

Comme il ressort de ce qui suit une composition selon l'invention peut posséder une contrainte seuil minimale de 1,5 Pa et en particulier supérieure à 10 Pa. Elle peut posséder également avantageusement un module de rigidité G^* au moins égal à 400 Pa, et de préférence supérieur à 1000 Pa.

Selon une variante de réalisation avantageuse, les phases gélifiées considérées pour former une composition selon l'invention peuvent posséder respectivement une contrainte seuil supérieure à 1,5 Pa, et de préférence supérieure à 10 Pa.

La caractérisation des contraintes seuil est effectuée par des mesures de rhéologie en oscillation. Une méthodologie est proposée dans le chapitre exemplification du présent texte.

D'une manière générale, les mesures correspondantes sont réalisées à 25 °C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, RS600 HAAKE®, équipé d'un corps de mesure plan-plan (diamètre 60 mm) muni d'un dispositif anti-évaporation (cloche). Pour chaque mesure, l'échantillon est mis en place délicatement et les mesures débutent 5 minutes après la mise en place de l'échantillon dans l'entrefer (2 mm). La composition testée est ensuite soumise à une rampe en contrainte de 10^{-2} à 10^3 Pa à une fréquence fixée à 1 Hz.

Une composition selon l'invention peut posséder également une certaine élasticité. Cette élasticité est caractérisable par un module de rigidité G^* qui sous ce seuil de contrainte minimale peut être au moins égal à 400 Pa, et de préférence supérieur à 1000 Pa. La valeur G^* d'une composition peut être obtenue en soumettant la composition considérée à une rampe en contrainte de 10^{-2} à 10^3 Pa à une fréquence fixée à 1 Hz.

GELIFIANT HYDROPHILE

On entend par « gélifiant hydrophile » au sens de la présente invention, un composé apte à gélifier la phase aqueuse des compositions selon l'invention.

Le gélifiant est hydrophile et est donc présent dans la phase aqueuse de la composition.

Le gélifiant peut être hydrosoluble ou hydrodispersible.

Comme précisé ci-dessus, la phase aqueuse d'une composition selon l'invention est gélifiée par au moins un agent gélifiant hydrophile.

L'agent gélifiant hydrophile peut être choisi parmi les gélifiants polymériques synthétiques, les gélifiants polymériques naturels ou d'origine naturelle, les silicates mixtes et les silices pyrogénées, et leurs mélanges.

De préférence, l'agent gélifiant hydrophile peut être choisi parmi les gélifiants polymériques synthétiques.

I. Gélifiants polymériques naturels ou d'origine naturelle

Les gélifiants hydrophiles polymériques convenant à l'invention peuvent être naturels ou d'origine naturelle.

Au sens de l'invention, l'expression « *d'origine naturelle* » entend désigner les gélifiants polymériques obtenus par modification des gélifiants polymériques naturels.

Ces gélifiants peuvent être particuliers ou non particuliers.

Plus précisément, ces gélifiants relèvent de la catégorie des polysaccharides.

D'une manière générale, les polysaccharides peuvent être distingués en plusieurs catégories.

Ainsi les polysaccharides convenant à l'invention peuvent être des homopolysaccharides à l'image des fructanes, glucanes, galactanes et mannanes ou des hétéropolysaccharides à l'image de l'hémicellulose.

De même, il peut s'agir de polysaccharides linéaires à l'image du pullulan ou ramifiés à l'image de la gomme arabique et l'amylopectine, ou mixtes à l'image de l'amidon.

Plus particulièrement, les polysaccharides convenant à l'invention peuvent être distingués selon qu'ils sont amylacés ou non.

I.A. Polysaccharides amylacés

A titre représentatif de cette catégorie peuvent être tout particulièrement cités, les amidons natifs, les amidons modifiés et les amidons particuliers.

Amidons natifs

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

L'amidon est décrit en particulier dans « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3ème édition, volume 21, pages 492-507, Wiley Interscience, 1983 ».

Les proportions relatives d'amylose et d'amylopectine, ainsi que leur degré de polymérisation, varient en fonction de l'origine botanique des amidons. En moyenne, un échantillon d'amidon natif est constitué d'environ 25% d'amylose et de 75% d'amylopectine.

Parfois, il y a présence de phytoglycogène (entre 0 et 20% de l'amidon), un analogue de l'amylopectine mais ramifié tous les 10 à 15 résidus glucose.

L'amidon peut se présenter sous forme de granules semi-cristallines : l'amylopectine est organisée en feuillets, l'amylose forme une zone amorphe moins bien organisée entre les différents feuillets.

L'amylose s'organise en une hélice droite à six glucoses par tour. Il se dissocie en glucose assimilable sous l'action d'enzymes, les amylases, d'autant plus facilement s'il se trouve sous forme d'amylopectine. En effet, la formation hélicoïdale ne favorise pas l'accessibilité de l'amidon aux enzymes.

Les amidons se présentent généralement sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide, dont la taille des particules élémentaires va de 3 à 100 microns.

En le traitant par l'eau chaude, on obtient l'empois. Il est exploité dans l'industrie pour ses propriétés d'épaississant et de gélifiant.

Les molécules d'amidons utilisés dans la présente invention peuvent avoir comme origine botanique les céréales ou encore les tubercules. Ainsi, les amidons sont par exemple choisis parmi les amidons de maïs, de riz, de manioc, de tapioca, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois.

Les amidons natifs sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations C*AmilogelTM, Cargill GelTM, C* GelTM, Cargill GumTM, DryGelTM, C*Pharm GelTM par la société Cargill, sous la dénomination Amidon

de mais par la société Roquette, et sous la dénomination Tapioca Pure par la société National Starch.

Amidons modifiés

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

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

- pré-gélatinisation en faisant éclater les granules d'amidon (par exemple séchage et cuisson dans un tambour sécheur) ;
- hydrolyse acide engendrant une rétrogradation très rapide au refroidissement ;
- oxydation par des oxydants forts (milieu alcalin, en présence d'hypochlorite de sodium NaOCl par exemple) conduisant à la dépolymérisation de la molécule d'amidon et à l'introduction de groupes carboxyle dans la molécule d'amidon (principalement oxydation du groupe hydroxyle en C₆) ;
- dextrinisation en milieu acide à haute température (hydrolyse puis repolymérisation) ;
- réticulation par des agents fonctionnels capables de réagir avec les groupes hydroxyles des molécules d'amidon qui vont ainsi être liées entre elles (par exemple avec des groupes glyceryl et/ou phosphate) ;
- estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en C₁-C₆ (acétyl), hydroxyalkylés en C₁-C₆ (hydroxyéthyl, hydroxypropyl), carboxyméthyl, octénylsuccinique.

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

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

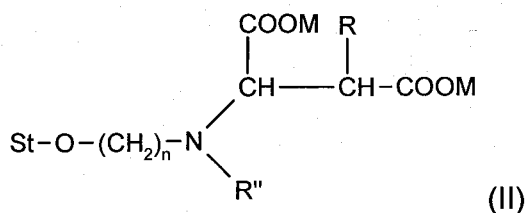
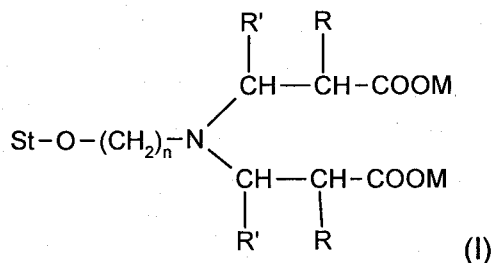
Les composés phosphorés peuvent être par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium.

Selon l'invention, on peut aussi utiliser des amidons amphotères, ces amidons amphotères contiennent un ou plusieurs groupements anioniques et un ou plusieurs groupements cationiques. Les groupements anioniques et cationiques peuvent être liés au même site réactif de la molécule d'amidon ou à des sites

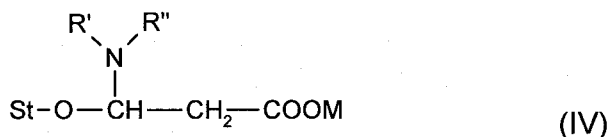
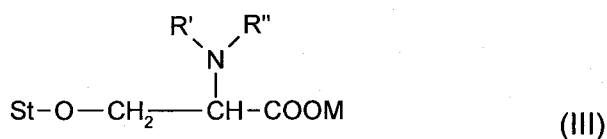
réactifs différents, de préférence ils sont liés au même site réactif. Les groupements anioniques peuvent être de type carboxylique, phosphate ou sulfate et de préférence carboxylique. Les groupements cationiques peuvent être de type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

5

Les amidons amphotères sont notamment choisis parmi les composés de formules suivantes :



10



15

dans lesquelles :

- St-O représente une molécule d'amidon ;
- R, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R', identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un groupement -COOH ;
- n est un entier égal à 2 ou 3 ;
- M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, NH₄, un ammonium quaternaire ou une amine organique ;
- R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

25

Ces composés sont notamment décrits dans les brevets US 5,455,340 et US4,017,460.

30

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

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

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

Les amidons natifs ou modifiés décrits ci-dessus, peuvent avantageusement être mis en œuvre à raison de 0,1 à 8% en poids en matière sèche, et de préférence à environ 1% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse.

Amidons particuliers

A titre d'amidons particuliers peuvent être en particulier cités :

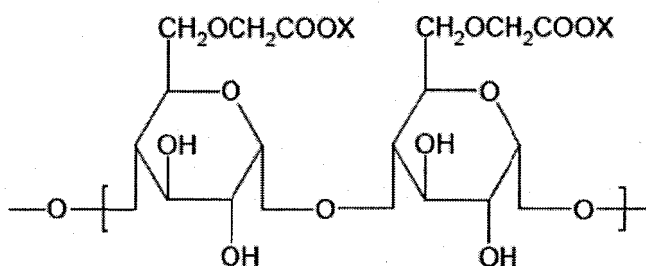
- les amidons greffés par un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère) et notamment par le polyacrylate de sodium, tels que par exemple ceux commercialisés sous la dénomination Sanfresh ST-100MC® par la société Sanyo Chemical Industries ou Makimousse 25®, Makimousse 12® par la société Daito Kasei (nom INCI Sodium polyacrylate Starch) ;
- les amidons hydrolysés greffés par un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère) et notamment le copolymère acryloacrylamide/acrylate de sodium, comme par exemple ceux commercialisées sous les dénominations Water Lock A-240®, A-180®, B-204®, D-223®, A-100®, C-200®, D-223®, par la société Grain Processing (nom INCI : Starch/acrylamide/sodium acrylate copolymer) ;
- les polymères à base d'amidon, de gomme et de dérivé cellulosique, tels que celui contenant de l'amidon et de la carboxyméthylcellulose de sodium, comme par exemple celui commercialisé sous la dénomination Lysorb 220® par la société Lysac.

Peuvent tout particulièrement être cités les carboxyalkyles en (C₁-C₄) d'amidon, dits encore ci-après « *carboxyalkylamidon* ». Ces composés sont obtenus par greffage de groupements carboxyalkyles sur une ou plusieurs fonctions alcool de

l'amidon, notamment par réaction d'amidon et de monochloroacétate de sodium en milieu alcalin.

Les groupements carboxyalkyles sont généralement fixés par l'intermédiaire d'une fonction éther, plus particulièrement sur le carbone 1. Le degré de substitution en motif carboxyalkyle du carboxyalkyle en (C₁-C₄) d'amidon va de préférence de 0,1 à 1, et plus particulièrement de 0,15 à 0,5. Le degré de substitution est défini selon la présente invention comme étant le nombre moyen de groupements hydroxyles substitués par un groupement ester ou éther par unité mono saccharidique du polysaccharide.

Les carboxyalkylamidons sont avantageusement mis en œuvre sous la forme de sels et notamment de sels de métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, NH₄, d'un ammonium quaternaire ou d'une amine organique telle que la mono, di ou triéthanolamine. Les carboxyalkyles en (C₁-C₄) amidon sont avantageusement dans le cadre de la présente invention des carboxyméthylamidons. Les carboxyméthylamidons comprennent de préférence des motifs de formule suivante :



dans laquelle X, lié ou non de manière covalente au motif carboxylique, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, NH₄, un ammonium quaternaire ou une amine organique telle que par exemple telle que la mono, di ou triéthanolamine.

De préférence, X désigne un cation Na⁺. Les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence les carboxyalkylamidons non pré-gélatinisés. Les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence les carboxyalkylamidons réticulés, partiellement ou totalement.

D'une manière générale, un carboxyalkylamidon réticulé possède par opposition à un carboxyalkylamidon non réticulé, une viscosité augmentée, contrôlable et de stabilité accrue. La réticulation permet ainsi de diminuer les phénomènes de synérèse et d'augmenter la résistance du gel aux effets de cisaillement.

Les carboxyalkylamidons considérés selon l'invention sont plus particulièrement des carboxyalkylamidons de pommes de terre. Ainsi, les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence des sels de sodium de carboxyalkylamidon, en particulier un sel de sodium de carboxyméthylamidon de pomme de terre vendus notamment sous la dénomination PRIMOJEL[®] par la

société DMV International ou GLYCOLYS® et GLYCOLYS® LV par la Société Roquette.

Selon un mode particulier, on utilisera les carboxyméthylamidons de pomme de terre vendus notamment sous la dénomination GLYCOLYS® par la Société Roquette. Comme précisé précédemment, les particules de carboxyalkyle(C₁-C₄) d'amidon sont présentes dans les compositions selon l'invention sous une forme gonflée et non éclatée. Ce gonflement peut être caractérisé par un pouvoir de gonflement Q qui peut être avantageusement compris entre 10 et 30 ml/g de préférence entre 15 et 25 ml (volume de liquide absorbe)/g de matériau particulaire sec.

Ainsi, la taille des particules gonflées de carboxyalkylamidon mises en œuvre selon la présente invention varie généralement de 25 à 300 µm. Par exemple, le gel PRIMOJEL® à 10% en poids de carboxyalkylamidon de pomme de terre et sel de sodium dans l'eau, contient plus de 80% de particules gonflées de cet amidon ayant un diamètre supérieur à 50 microns, et plus particulièrement supérieur à 100 microns.

Selon une variante de réalisation préférée de l'invention, ces particules sont mises en œuvre pour la préparation des compositions selon l'invention, dans cet état particulaire gonflé. Pour se faire, ces particules sont avantageusement mises en œuvre sous la forme d'un gel aqueux soit préparé préalablement soit déjà disponible commercialement. Les gels considérés selon l'invention sont avantageusement translucides.

Par exemple, un gel de carboxyméthylamidon comme le PRIMOJEL® qui est à une concentration de 10 % en poids peut être ajusté à la concentration requise avant d'être utilisé pour préparer la composition attendue.

Un tel amidon particulaire peut être mis en œuvre à raison de 0,1 à 5% en poids en matière sèche par rapport au poids total de la phase aqueuse, de préférence de 0,5 à 2,5% en poids, et en particulier à raison d'environ 1,5% en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse.

Selon une variante de réalisation, l'agent gélifiant hydrophile est non amylacé.

I.B. Polysaccharides non amylacés

D'une manière générale, les polysaccharides non amylacés peuvent être choisis parmi les polysaccharides élaborés par des microorganismes ; les polysaccharides isolés des algues, les polysaccharides des végétaux supérieurs, tels que les polysaccharides homogènes, en particulier les celluloses et ses dérivés ou les fructosanes, les polysaccharides hétérogènes tels que les gommés arabique, les galactomannanes, les glucomannanes, les pectines, et leurs dérivés ; et leurs mélanges.

En particulier, les polysaccharides peuvent être choisis parmi les fructanes, les gellanes, les glucanes, l'amylose, l'amylopectine, le glycogène, le pullulan, les dextranes, les celluloses et leurs dérivés, en particulier les méthylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, éthylhydroxyéthylcelluloses, et les carboxyméthylcelluloses, les mannanes, les xylanes, les lignines, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, les composés à base d'alginate, la chitine, les chitosanes, les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les glucomannanes, les acides pectiques et les pectines, les arabinogalactanes, les carraghénanes, les agars, les glycosaminoglucanes, les gommes arabiques, les gommes Tragacanthé, les gommes Ghatti, les gommes Karaya, les gommes de caroube, les galactomannanes telles que les gommes de guar et leurs dérivés non ioniques, en particulier l'hydroxypropyl guar, et ioniques, les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, en particulier les gommes de scléroglycane ou de xanthane, les mucopolysaccharides, et en particulier les chondroïtines sulfate et leurs mélanges.

Ces polysaccharides peuvent être modifiés chimiquement, notamment par des groupements urée, uréthane, ou par réaction d'hydrolyse, d'oxydation, d'estérification, d'éthérification, de sulfatation, de phosphatation, d'amination, d'amidation, d'alkylation, ou par plusieurs de ces modifications.

Les dérivés obtenus peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques.

De manière avantageuse, les polysaccharides peuvent être choisis parmi les carraghénanes, en particulier la kappa-carraghenane, la gomme de gellane, l'agar-agar, la gomme de xanthane, les composés à base d'alginate, en particulier l'alginate de sodium, la gomme de scéroglycane, la gomme de guar, l'inuline, le pullulan, et leurs mélanges.

D'une manière générale, les composés de ce type, utilisables dans la présente invention, sont choisis parmi ceux qui sont notamment décrits dans « Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, 1982, volume 3, pp. 896-900, et volume 15, pp 439-458 », dans « Polymers in Nature, par E. A. Mc GREGOR et C. T. GREENWOOD, Editions John Wiley & Sons, Chapter 6, pp 240-328, 1980 », dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé « Handbook of Water soluble gums and resins » édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980) et dans l'Industrial Gums « Polysaccharides and their Derivatives, Edité par Roy L. WHISTLER, Second Edition, Edition Academic Press Inc. ».

Un tel gélifiant peut être mis en œuvre à raison de 0,1 à 8% en poids en matière sèche par rapport au poids total de la phase aqueuse, notamment de 0,1 à 6% en poids, de préférence de 0,5 à 2,5% en poids, en particulier à raison d'environ 1%, ou encore à raison d'environ 1,5% en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse.

Plus précisément, ces polysaccharides convenant à l'invention peuvent être distingués selon qu'ils sont issus des microorganismes, des algues ou des végétaux supérieurs, et sont détaillés ci-après.

5 Polysaccharides élaborés par des microorganismes

Xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide produit à l'échelle industrielle par la fermentation aérobie de la bactérie *Xanthomonas campestris*. Sa structure est constituée d'une chaîne principale de β -D-glucoses liés en $\beta(1,4)$, semblable à la cellulose. Une molécule de glucose sur deux porte une chaîne latérale trisaccharidique composée d'un α -D-mannose, d'un acide β -D-glucuronique et d'un β -D-mannose terminal. Le résidu interne de mannose est généralement acétylé sur le carbone 6. Environ 30 % des résidus mannose terminal portent un groupement pyruvate lié sous forme chélatée entre les carbones 4 et 6. Les acides glucuroniques et les acides pyruviques chargés sont ionisables, et donc responsables de la nature anionique du xanthane (charge négative jusqu'à pH égal à 1). Le contenu des résidus pyruvate et acétate varie selon la souche de bactérie, le procédé de fermentation, les conditions après fermentation et les étapes de purification. Ces groupements peuvent être neutralisés dans les produits commerciaux avec des ions Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} (Société SATIA, 1986). La forme neutralisée peut être convertie en forme acide par échange d'ions ou par dialyse d'une solution acide.

Les gommages de xanthane ont un poids moléculaire compris entre 1000000 à 50000000 et une viscosité comprise entre 0,6 à 1,65 Pa.s pour une composition aqueuse contenant 1 % de gomme xanthane (mesurée à 25°C au viscosimètre Brookfield, type LVT à 60 tours par minute).

Les gommages de xanthane sont représentées par exemple par les produits vendus sous les dénominations Rhodicare® par la société RHODIA CHIMIE, sous la dénomination SATIAXANE™ par la société Cargill Texturizing Solutions (pour l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique), sous la dénomination NOVAXAN™ par la société ADM, et sous les dénominations Kelzan® et Keltrol® par la société CP-Kelco.

Pullulan

Le Pullulan est un polysaccharide constitué d'unités maltotriose, connues sous le nom d' $\alpha(1,4)$ - $\alpha(1,6)$ -glucane. Trois unités de glucose dans le maltotriose sont connectées par une liaison glycosidiques en $\alpha(1,4)$, tandis que les unités maltotriose consécutives sont connectées l'une à l'autre par une liaison glycosidiques en $\alpha(1,6)$.

Le pullulan est par exemple produit sous la référence Pullulan PF 20 par le groupe Hayashibara au Japon.

Dextrane et sulfate de dextrane

Le dextrane est un polysaccharide neutre sans groupe chargé, biologiquement inerte, préparé par fermentation du sucre de betterave contenant uniquement des groupements hydroxyles.

Il est possible d'obtenir à partir du dextrane natif par hydrolyse et purification, des fractions de dextrane de poids moléculaires différents. Le dextrane peut en particulier se présenter sous la forme de sulfate de dextrane.

Le dextrane est représenté par exemple par les produits vendus, sous la dénomination Dextran® ou Dextran T® par la société Pharmacosmos, sous la dénomination Dextran 40 powder® ou Dextran 70 powder® par la société Meito Sangyo Co. Le sulfate de dextrane est commercialisé par la société PK Chemical A/S sous la dénomination Dextran sulphate.

Succinoglycane

Le succinoglycane est un polymère extracellulaire produit par fermentation bactérienne, de haut poids moléculaire et constitué d'unités répétées d'octasaccharides (répétition de 8 sucres). Les succinoglycanes sont par exemple commercialisés sous la dénomination Rheozan®, par la société Rhodia.

Scléroglycane

Le scléroglycane est un homopolysaccharide ramifié non ionique, constitué de motifs β -D glucane. Les molécules sont constituées d'une chaîne linéaire principale formée de motifs D-glucose liées par des liaisons $\beta(1,3)$ et dont un sur trois est lié à un motif D-glucose latéral par une liaison $\beta(1,6)$.

Une description plus complète des scléroglycanes et de leur préparation peut être trouvée dans le document US 3,301,848.

Le scléroglycane est par exemple vendu sous la dénomination AMIGEL® par la Société ALBAN MULLER, ou sous la dénomination ACTIGUM™ CS par la société Cargill.

Gomme de gellane

La gomme de gellane est un hétéropolyoside linéaire anionique basé sur des unités d'oligoside composé de 4 oses (tétra-oside). Le D-glucose, le L-rhamnose et l'acide D-glucuronique en proportions 2:1:1 sont présents dans la gomme de gellane sous forme d'éléments monomères.

Elle est par exemple vendue sous la dénomination KELCOGEL CG LA® par la société CP KELCO.

Polysaccharides isolés des algues

Galactannes

Le polysaccharide selon l'invention peut être un galactanne notamment choisi parmi l'agar ou les carraghénanes.

Les carraghénanes sont des polysaccharides anioniques constituant les parois cellulaires de diverses algues rouges (Rhodophycées) appartenant aux familles de Gigartinaceae, Hypneaceae, Furcellariaceae et Polyideaceae. Ils sont généralement obtenus par extraction aqueuse à chaud à partir de souches naturelles desdites algues. Ces polymères linéaires, formés par des motifs disaccharides, sont composés par deux unités D-galactopyranoses liées alternativement par des liaisons $\alpha(1,3)$ et $\beta(1,4)$. Ce sont des polysaccharides très sulfatés (20-50 %) et les résidus α -D-galactopyranosyles peuvent être sous forme 3,6-anhydro. Selon le nombre et la position de groupements ester-sulfate sur le disaccharide de répétition de la molécule, on distingue plusieurs types de carraghénanes à savoir : les kappa-carraghénanes qui possèdent un groupement ester-sulfate, les iota-carraghénanes qui possèdent deux groupements ester-sulfate et les lambda-carraghénanes qui possèdent trois groupements ester-sulfate.

Les carraghénanes se composent essentiellement de sels de potassium, de sodium, de magnésium, de triéthanolamine et/ou de calcium et d'esters sulfates de polysaccharides.

Les carraghénanes sont notamment commercialisés par la société Seppic sous le nom de Solagum[®], par la société Gelymar sous la dénomination de Carragel[®], Carralact[®], et Carrasol[®], par la société Cargill, sous les dénominations SATIAGEL[™] et SATIAGUM[™], et par la société CP-Kelco sous la dénomination GENULACTA[®], GENUGEL[®] et GENUVISCO[®].

Les galactannes de type Agar sont des polysaccharides du galactose contenu dans la paroi cellulaire de certaines de ces espèces d'algues rouges (rhodophycées). Ils sont formés d'un groupe de polymère dont le squelette de base est une chaîne $\beta(1,3)$ D-galactopyranose et $\alpha(1,4)$ L 3-6 anhydrogalactose, ces unités se répétant régulièrement et alternativement. Les différences à l'intérieur de la famille des agars sont dues à la présence ou non de groupes solvatés méthylés ou carboxyethylés. Ces structures hybrides sont en général présentes en pourcentage variable, suivant les espèces d'algues et la saison de récolte.

L'agar-agar est un mélange de polysaccharides (agarose et agaropectine) de masse moléculaire élevée, comprise entre 40 000 et 300 000 g.mol⁻¹. Il est obtenu en fabricant des jus d'extraction d'algues, généralement par autoclavage, et en traitant ces jus qui comprennent environ 2 % d'agar-agar, afin d'extraire ce dernier.

L'agar est par exemple produit par le groupe B&V Agar Producers, sous la dénomination Gold Agar®, Agarite® et Grand Agar® par la société Hispanagar, et sous les dénominations Agar-Agar®, QSA® (Quick Soluble Agar), et Puragar® par la société Setexam.

Furcellarane

Le furcellarane est obtenu commercialement à partir d'algues rouges *Furcellaria fastigiata*. Le furcellarane est par exemple produit par la société Est-Agar.

Composé à base d'alginate

Par « composé à base d'alginate », on entend au sens de l'invention, l'acide alginique, les dérivés d'acide alginique et les sels d'acide alginique (alginates) ou desdits dérivés.

De préférence, le composé à base d'alginate est hydrosoluble.

L'acide alginique, substance naturelle issue des algues brunes ou de certaines bactéries, est un acide polyuronique composé de 2 acides uroniques liés par des liaisons (1,4)glycosidiques : l'acide β -D-manuronique (M) et l'acide α -L-glucuronique (G).

L'acide alginique est apte à former des sels hydrosolubles (alginates) avec des métaux alcalins tels que le sodium, le potassium, le lithium, les cations d'amine inférieure et d'ammonium substitués tels que la méthylamine, l'éthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine. Ces alginates sont hydrosolubles en milieu aqueux à pH égal à 4 mais se dissocient en acide alginique à un pH inférieur à 4.

Ce(s) composé(s) à base d'alginate est(sont) apte(s) à réticuler en présence d'au moins un agent de réticulation, par formation de liaisons ioniques entre le(s)dit(s) composé(s) à base d'alginate et le(s)dit(s) agent(s) de réticulation. La formation de multiples réticulations entre plusieurs molécules du(es)dit(s) composé(s) à base d'alginate entraîne la formation d'un gel insoluble dans l'eau.

On utilise de préférence des composés à base d'alginate présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 10000 à 1000000, de préférence de 15000 à 500000, et mieux de 20000 à 250000.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé à base d'alginate est l'acide alginique et/ou un de ses sels.

De manière avantageuse, le composé à base d'alginate est un sel d'alginate, et de préférence l'alginate de sodium.

Le composé à base d'alginate peut être modifié chimiquement, notamment par des groupements urée, uréthane, ou par réaction d'hydrolyse, d'oxydation,

d'estérification, d'éthérification, de sulfatation, de phosphatation, d'amination, d'amidation, d'alkylation, ou par plusieurs de ces modifications.

5 Les dérivés obtenus peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques.

10 Les composés à base d'alginate convenant à l'invention peuvent être représentés, par exemple, par les produits vendus sous les dénominations KELCOSOL®, SATIALGINE™, CECALGUM™ ou ALGOGEL™ par la société Cargill products, sous la dénomination Protanal™ par la société FMC Biopolymer, sous la dénomination GRINDSTED® Alginate par la société Danisco, sous la dénomination KIMICA ALGIN® par la société KIMICA, et sous les dénominations Manucoil® et Manugel® par la société ISP.

15

20 Polysaccharides des végétaux supérieurs

Cette catégorie de polysaccharides peut être divisée en les polysaccharides homogènes (une seule espèce d'oses) et les hétérogènes composés de plusieurs types d'oses.

25 a) Polysaccharides homogènes et leurs dérivés

Le polysaccharide selon l'invention peut être choisi parmi les celluloses et dérivés ou les fructosanes.

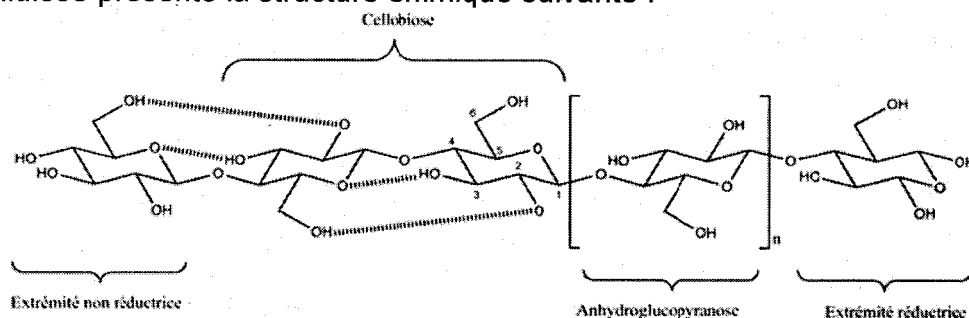
30 Cellulose et dérivés

35 Le polysaccharide selon l'invention peut également être une cellulose ou l'un de ses dérivés notamment éthers ou esters de cellulose (ex : méthylcellulose, carboxyméthylcellulose, hydroxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxyméthylpropylcellulose, acétate de cellulose, nitrate de cellulose, nitrocellulose).

40 L'invention peut aussi contenir un polymère associatif cellulosique. Par composé cellulosique, on entend selon l'invention tout composé polysaccharidique possédant dans sa structure des enchaînements linéaires de résidus anhydroglucopyranose (AGU) unis par des liaisons glycosidiques $\beta(1,4)$. Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent 3 fonctions hydroxyles : 2 alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Les polymères ainsi formés s'associent
45 entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose (environ 1500 molécules par fibre).

Le degré de polymérisation diffère énormément selon l'origine de la cellulose ; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers.

- 5 La cellulose présente la structure chimique suivante :



- 15 Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner des dérivés cellulosiques possédant des propriétés propres. Les dérivés de celluloses peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques. Parmi ces dérivés, on distingue les éthers de celluloses, les esters de celluloses et les esters éthers de celluloses.
- 20 Parmi les éthers de cellulose non ioniques, on peut citer les alkylcelluloses telles que les méthylcelluloses et les éthylcelluloses ; les hydroxyalkylcelluloses telles que les hydroxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses et les hydroxypropylcelluloses ; les celluloses mixtes hydroxyalkyl-alkylcelluloses telles que les hydroxypropylméthylcelluloses, les hydroxyéthylméthylcelluloses, les
- 25 hydroxyéthyléthylcelluloses et les hydroxybutyl-méthylcelluloses.
- 25 Parmi les éthers de cellulose anioniques, on peut citer les carboxyalkylcelluloses et leurs sels. A titre d'exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses et leurs sels de sodium.

Parmi les éthers de cellulose cationiques, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses quaternisées réticulées ou non.

- 35 Le quaternisant peut être notamment le chlorure de glycidyltriméthylammonium ou une amine grasse telle que la laurylamine ou la stéarylamine. Comme autre éther de cellulose cationique, on peut citer l'hydroxyéthylcellulosehydroxypropyltriméthylammonium.

- 35 Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier :
- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci ;
 - 40 - les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle,

alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyles portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryles désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaînes grasses en C₈-C₃₀, les produits QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT® LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS® (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société CRODA.

Parmi les dérivés de cellulose, on peut également citer :

- les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse comme par exemple les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, notamment en C₈-C₂₂, arylalkyle, alkylaryle, telles que le NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alkyles en C₁₆) vendu par la société AQUALON, et
- les celluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500® (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

Parmi les esters de celluloses, on trouve les esters inorganiques de cellulose (nitrates, sulfates, ou phosphates de cellulose...), les esters organiques de cellulose (monoacétates, triacétates, amidopropionates, acétatebutyrates, acétatepropionates ou acétatetrimellitates de cellulose....) et les esters mixtes organique/inorganique de cellulose tels que les acétatebutyratesulfates et les acétatepropionatesulfates de cellulose. Parmi les esters éthers de cellulose, on peut citer les phthalates d'hydroxypropylméthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.

Les composés cellulosiques de l'invention peuvent être choisis parmi les celluloses non substituées et les celluloses substituées.

Les celluloses et dérivés sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations Avicel® (microcristalline cellulose, MCC) par la société FMC Biopolymers, sous la dénomination Cekol® (carboxyméthylcellulose) par la société Noviant (CP-Kelco), sous la dénomination Akucell AF (sodium carboxyméthylcellulose) par la société Akzo Nobel, sous la dénomination Methocel™ (éthers de cellulose) et Ethoce ITM® (éthylcellulose) par la société DOW, sous les dénominations Aqualon® (carboxyméthylcellulose et sodium carboxyméthylcellulose), Benecel® (méthylcellulose), Blanose™ (carboxyméthylcellulose), Culminal® (Méthylcellulose, hydroxypropyl méthylcellulose), Klucel® (hydroxypropylcellulose), Polysurf® (cétyl

hydroxyéthylcellulose) et Natrosol® CS (hydroxyéthylcellulose) par la société Hercules Aqualon.

Fructosanes

5

Le polysaccharide selon l'invention peut notamment être un fructosane choisi parmi l'inuline et ses dérivés (notamment dicarboxy et carboxyméthyl inulines).

10

Les fructanes ou fructosanes sont des oligosaccharides ou des polysaccharides comprenant un enchaînement d'unités anhydrofructose éventuellement associé à un plusieurs résidus saccharidiques différents du fructose. Les fructanes peuvent être linéaires ou ramifiés. Les fructanes peuvent être des produits obtenus directement à partir d'une source végétale ou microbienne ou bien des produits dont la longueur de chaîne a été modifiée (augmentée ou réduite) par

15

fractionnement, synthèse ou hydrolyse en particulier enzymatique. Les fructanes ont généralement un degré de polymérisation de 2 à environ 1000, et de préférence de 2 à environ 60.

20

On distingue 3 groupes de fructanes. Le premier groupe correspond à des produits dont les unités fructose sont pour la plupart liées par des liaisons $\beta(2,1)$. Ce sont des fructanes essentiellement linéaires tels que les inulines.

25

Le second groupe correspond également à des fructoses linéaires mais les unités fructose sont essentiellement liées par des liaisons $\beta(2,6)$. Ces produits sont des levanes.

30

Le troisième groupe correspond à des fructanes mixtes, c'est à dire ayant des enchaînements $\beta(2,6)$ et $\beta(2,1)$. Ce sont des fructanes essentiellement ramifiés tels que les graminanes.

Les fructanes préférés dans les compositions selon l'invention sont les inulines. L'inuline peut être obtenue par exemple à partir de chicorée, de dahlia ou de topinambours, de préférence à partir de chicorée.

35

En particulier, le polysaccharide, notamment de l'inuline, présente un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 2 à environ 60, et un degré de substitution inférieur à 2 sur la base d'une unité fructose.

40

L'inuline utilisée pour cette invention est représentée par exemple par les produits vendus sous la dénomination Beneo™ Inulin® par la société Orafit, et sous la dénomination Frutafit® par la société Sensus.

b) Polysaccharides hétérogènes et leurs dérivés

45

Les polysaccharides utilisables selon l'invention peuvent être des gommes comme par exemple la gomme de cassia, karaya, konjac, adragante, de tara, acacia ou arabique.

Gomme arabique

La gomme arabique est un polysaccharide acide fortement ramifié qui se présente sous la forme de mélanges de sels de potassium, de magnésium et de calcium. Les éléments monomères de l'acide libre (acide arabe) sont le D-galactose, le L-arabinose, le L-rhamnose et l'acide D-glucuronique.

- 10 Galactomannanes (guar, caroube, fenugrec, gomme tara) et dérivés (guar phosphaté, hydroxypropyl guar ...)

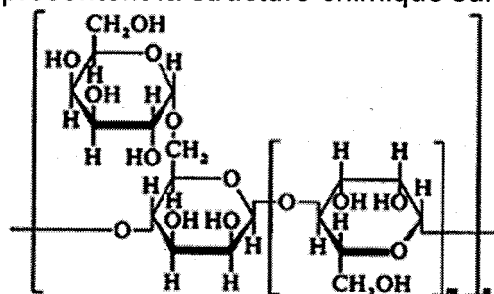
Les galactomannanes sont des polysides non ioniques extraits de l'albumen de graines de légumineuses dont ils constituent le glucide de réserve.

- 25 Les galactomannanes sont des macromolécules constituées d'une chaîne principale d'unités D-mannopyranose liées en $\beta(1,4)$, portant des branchements latéraux constitués d'une seule unité D-galactopyranose liée en $\alpha(1,6)$ à la chaîne principale. Les différents galactomannanes se distinguent d'une part par la proportion d'unités α -D-galactopyranose présentes dans le polymère, et d'autre part par des différences significatives en terme de distribution des unités galactose le long la chaine de mannose.

- 25 Le rapport mannose/galactose (M/G) est de l'ordre de 2 pour la gomme guar, de 3 pour la gomme tara et de 4 pour la gomme de caroube.

25

Les galactomannanes présentent la structure chimique suivante :



$m = 3$: Locust bean gum
 $m = 1$: Guar gum
 $m = 2$: Tara gum

Guar

La gomme de guar est caractérisée par un ratio mannose:galactose de l'ordre de 2:1. Le groupement galactose est régulièrement distribué le long de la chaîne de mannose.

Les gommes de guar utilisables selon l'invention peuvent être non ioniques, cationiques ou anioniques. Selon l'invention, on peut utiliser les gommes de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées.

- 40 Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination Vidogum GH®, Vidogum G® et Vidocrem® par la

société Unipektin et sous la dénomination Jaguar® par la société Rhodia, sous la dénomination Meypro® Guar par la société Danisco, sous la dénomination VISCOGUM™ par la société Cargill, et sous la dénomination Supercol® guar gum par la société Aqualon.

5

Les gommes de guar non-ioniques hydrolysées utilisables selon l'invention sont par exemple représentées par les produits vendus sous la dénomination Meyprodor® par la société Danisco.

10

Les gommes de guar non-ioniques modifiées utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆, parmi lesquels, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

15

De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales Jaguar HP 60®, Jaguar HP 105® et Jaguar HP 120® (hydroxypropyl guar), par la société Rhodia, ou sous la dénomination N-Hance® HP (hydroxypropyl guar) par la société AQUALON.

20

Les gommes de galactomannane cationiques ont de préférence une densité de charge cationique inférieure ou égale à 1,5 meq/g et plus particulièrement comprise entre 0,1 et 1 meq/g. La densité de charge peut être déterminée selon la méthode Kjeldahl. Elle correspond en général à un pH de l'ordre de 3 à 9.

25

De manière générale, au sens de la présente invention, on entend par « *gomme de galactomannane cationique* » toute gomme de galactomannane contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

30

Les groupements cationiques préférés sont choisis parmi ceux comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires.

35

Les gommes de galactomannane cationiques utilisées ont généralement une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 500 et 5×10^6 environ, et de préférence comprise entre 10^3 et 3×10^6 environ.

40

Les gommes de galactomannane cationiques utilisables selon la présente invention sont par exemple des gommes comportant des groupements cationiques trialkyl (C₁- C₄) ammonium. De préférence, de 2 à 30% en nombre des fonctions hydroxyles de ces gommes porte des groupements cationiques trialkylammonium.

45

Parmi ces groupements trialkylammonium, on peut tout particulièrement citer les groupements triméthylammonium et triéthylammonium.

Encore plus préférentiellement, ces groupements représentent de 5 à 20% en poids du poids total de la gomme de galactomannane modifiée.

Selon l'invention, la gomme de galactomannane cationique est de préférence une gomme de guar comportant des groupements hydroxypropyl triméthylammonium, c'est à dire une gomme de guar modifiée par exemple par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

5

Ces gommes de galactomannane en particulier de guar modifiées par des groupements cationiques sont des produits déjà connus en eux-mêmes et sont par exemple décrits dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307. De tels produits sont par ailleurs vendus notamment sous les dénominations commerciales de Jaguar EXCEL®, Jaguar C13 S®, Jaguar C 15®, Jaguar C 17® et Jaguar C162 (Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Rhodia, sous la dénomination Amilan® Guar (Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Degussa, et sous la dénomination N-Hance® 3000 (Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Aqualon.

10

Les gommes de guar anioniques utilisables selon l'invention sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique, sulfénique, phosphorique, phosphonique ou acide pyruvique. De préférence, le groupement anionique est un groupement acide carboxylique. Le groupement anionique peut également se présenter sous forme d'un sel d'acide, notamment un sel de sodium, de calcium, de lithium ou de potassium.

15

Les gommes de guar anioniques utilisables selon l'invention sont préférentiellement des dérivés de guar carboxyméthylés (carboxyméthyl guar ou carboxyméthyl hydroxypropyl guar).

20

Caroube

La gomme de caroube est extraite des graines de caroubier (*Ceratonia siliqua*).

25

La gomme de caroube non modifiée utilisable dans cette invention est vendue par exemple sous la dénomination Viscogum™ par la société Cargill, sous la dénomination Vidogum L par la société Unipektin, sous la dénomination Grinsted® LBG par la société Danisco.

30

Les gommes de caroube modifiée chimiquement utilisables dans cette invention peuvent être représentées par exemple par les caroubes cationiques vendues sous la dénomination Catinal CLB® (caroube Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Toho.

35

Gomme TARA

La gomme Tara utilisable dans le cadre de cette invention est vendue par exemple sous la dénomination Vidogum SP® par la société Unipektin.

40

Glucomannanes (gomme de konjac)

45

Le glucomannane est un polysaccharide de poids moléculaire élevé ($500\,000 < M_{\text{glucomannane}} < 2\,000\,000$), composé d'unités de D-mannose et de D-glucose avec une ramification toutes les 50 ou 60 unités environ. On le trouve dans le bois mais c'est aussi le principal constituant de la gomme de Konjac. Le konjac (Amorphophallus konjac) est une plante de la famille des Aracées.

Les produits utilisables selon l'invention sont par exemple vendus sous la dénomination Propol[®] et Rheolex[®] par la société Shimizu.

10 Pectines LM et HM, et dérivés

Les pectines sont des polymères linéaires d'acide α -D-galacturonique (au moins 65%) liés en position 1 et 4, avec une certaine proportion de groupes carboxyliques estérifiés avec un groupement méthanol. Environ 20% des sucres constituant la molécule de pectine sont des sucres neutres (L-rhamnose, D-glucose, D-galactose, L-arabinose, D-xylose). Les résidus de L-rhamnose se trouvent dans toutes les pectines, intégrés à la chaîne principale en positions 1,2. Les molécules d'acide uroniques possèdent des fonctions carboxyles. Cette fonction confère aux pectines la capacité d'échanger des ions, lorsque ceux-ci sont sous forme COO^- . Les ions bivalents (calcium en particulier) ont la capacité de former des ponts ioniques entre deux groupements carboxyles de deux molécules de pectine différentes.

A l'état naturel, une certaine proportion des groupes carboxyliques sont estérifiés par un groupe méthanol. Le degré d'estérification naturel d'une pectine peut varier entre 70% (pomme, citron) et 10% (fraise) suivant la source utilisée. A partir de pectines de haut degré d'estérification, il est possible d'hydrolyser les groupements $-\text{COOCH}_3$, afin d'obtenir des pectines faiblement estérifiées. Selon la proportion de monomères méthylés ou non, la chaîne est donc plus ou moins acide. On définit ainsi les pectines HM (High methoxy), ayant un degré d'estérification supérieur à 50%, et les pectines LM (Low Methoxy), ayant un degré d'estérification inférieur à 50%.

Dans le cas des pectines amidées, le groupement $-\text{OCH}_3$ est substitué par un groupement $-\text{NH}_2$.

Les pectines sont notamment commercialisées par la société Cargill sous la dénomination Unipeptine[™], par la société CP-Kelco sous la dénomination GENU[®], par Danisco sous la dénomination GRINSTED Pectin[®].

40 Autres Polysaccharides

Parmi les autres polysaccharides utilisables selon l'invention, on peut également citer la chitine (Poly N-acétyl-D-glucosamine, $\beta(1,4)$ -2-Acétamido-2-désoxy-D-glucose), le chitosane et dérivés (chitosan-beta-glycerophosphate, carboxymethylchitine, etc.) comme ceux vendus par la société France-Chitine ; les Glycosaminoglycanes (GAG) tels que l'acide hyaluronique, le chondroïtine sulfate,

le dermatane sulfate, le kératane sulfate, et de préférence l'acide hyaluronique ; les xylanes (ou arabinoxylanes) et dérivés.

5 Les arabinoxylanes sont des polymères de xylose et d'arabinose, tous regroupés sous l'appellation « *pentosanes* ».

10 Les xylanes sont constitués d'une chaîne principale d'unités de D-xylose liées en $\beta(1,4)$ et sur lesquelles on trouve trois substituants (Rouau & Thibault, 1987) : des unités acides, des unités de α -L-arabinofuranose, des chaînes latérales pouvant contenir de l'arabinose, du xylose, du galactose et de l'acide glucuronique.

Selon cette variante, le polysaccharide est de préférence l'acide hyaluronique, ou l'un de ses sels tel que le sel de sodium (hyaluronate de sodium).

15 **II. Gélifiants polymériques synthétiques**

Au sens de l'invention, le terme synthétique signifie que le polymère n'est ni naturellement existant ni ne dérive d'un polymère d'origine naturelle.

20 Le gélifiant hydrophile polymérique synthétique considéré selon l'invention peut être particulière ou non.

25 Au sens de l'invention, le terme particulière signifie que le polymère se présente sous forme de particules, de préférence sphériques.

30 Comme il ressort de ce qui suit, le gélifiant hydrophile polymérique est avantageusement choisi parmi les homo- ou co-polymères acryliques réticulés ; les polymères associatifs en particulier les polymères associatifs de type polyuréthane ; les polyacrylamides et les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, réticulés et/ou neutralisés ; les polymères carboxyvinyliques, modifiés ou non, et leurs mélanges, notamment tel que défini ci-après.

35 **II.A. Gélifiants polymériques synthétiques particulières**

Ils sont de préférence choisis parmi les polymères réticulés.

40 Il peut notamment s'agir d'homo- ou co-polymères acryliques réticulés, de préférence partiellement neutralisés ou neutralisés, qui se présentent sous forme particulière.

45 Selon un mode de réalisation, le gélifiant particulière selon la présente invention est choisi parmi les polyacrylates de sodium réticulés. De préférence, il présente, à l'état sec ou non hydraté, une taille moyenne inférieure ou égale à 100 μm , de préférence inférieure ou égale à 50 μm . La taille moyenne des particules correspond au diamètre moyen en masse (D50) mesurée par granulométrie laser ou autre méthode équivalente connue de l'homme du métier.

Ainsi, de préférence, le gélifiant particulaire selon la présente invention est choisi parmi les polyacrylates de sodium réticulés, de préférence sous forme de particules ayant une taille moyenne (ou diamètre moyen) inférieure ou égale à 100 microns, de préférence encore sous forme de particules sphériques.

A titre d'exemple de polyacrylates de sodium réticulés on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations Octacare X100®, X110® et RM100® par la société Avecia, ceux commercialisés sous les dénominations Floccare GB300® et le Flosorb 500® par la société SNF, ceux commercialisés sous les dénominations Luquasorb 1003®, Luquasorb 1010®, Luquasorb 1280® et Luquasorb 1110® par la société BASF, ceux commercialisés sous les dénominations Water Lock G400® et G430® (nom INCI : Acrylamide/Sodium acrylate copolymer) par la société Grain Processing.

On peut également citer les microsphères de polyacrylate réticulées telles que par exemple celles commercialisées sous la dénomination AQUAKEEP® 10 SH NF proposé par la société Sumitomo Seika.

De tels gélifiants peuvent être mis en œuvre à raison de 0,1 à 5% en poids en matière sèche par rapport au poids total de la phase aqueuse, notamment de 0,5 à 2% en poids, et en particulier à raison d'environ de 0,8 à 1,7% en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse.

II.B. Gélifiants polymériques synthétiques non particulaires

Cette famille de gélifiant peut être détaillée en les sous-familles qui suivent :

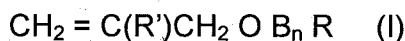
1. Les polymères associatifs,
2. Les polyacrylamides et les polymères et copolymères d'acide 2- acrylamido 2 méthylpropane sulfonique, réticulés et/ou neutralisés, et
3. Les polymères carboxyvinyliques modifiés ou non.

II.B.1 Les polymères associatifs

Par « *polymère associatif* » au sens de la présente invention, on entend tout polymère amphiphile comportant dans sa structure au moins une chaîne grasse et au moins une portion hydrophile. Les polymères associatifs conformes à la présente invention peuvent être anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères.

Polymères anioniques associatifs

Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou
 5 désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi
 parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à
 30 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24, et plus particulièrement encore
 de 12 à 18 atomes de carbone.

- 10 Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon
 un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP 0 216 479.

Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer également les
 terpolymères d'anhydride maléique/ α -oléfine en C₃₀-C₃₈/maléate d'alkyle tel que le
 15 produit copolymère anhydride maléique/ α -oléfine en C₃₀-C₃₈/maléate d'isopropyle
 vendu sous le nom Performa V 1608 par la société Newphase Technologies.

Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer selon un mode de
 réalisation préféré, les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide
 20 carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique
 à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

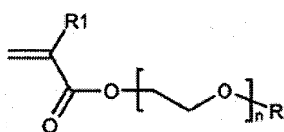
Préférentiellement, ces composés comprennent également comme monomère un
 ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en C₁-
 25 C₄.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'Aculyn 22[®] vendu par la
 société Rohm et Haas, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate
 d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné (comprenant 20 motifs OE) ou
 30 Aculyn 28[®] (terpolymère d'acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de
 béhényle oxyéthylène (25OE)).

Comme polymères anioniques associatifs, on peut citer également les polymères
 anioniques comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique
 35 insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester
 d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé. On peut citer à titre d'exemple les
 polymères anioniques décrits et préparés, selon les brevets US 3 915 921 et US 4
 509 949.

40 Comme polymères anioniques associatifs, on peut citer également les
 terpolymères anioniques.

Le terpolymère anionique utilisé selon l'invention est un terpolymère linéaire ou
 branché et/ou réticulé, d'au moins un monomère (1) portant une fonction acide
 45 sous forme libre, partiellement ou totalement salifiée avec un monomère non-
 ionique (2) choisi parmi le NN,diméthylacrylamide et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle
 et au moins un monomère (3) acrylate d'alkyle polyoxyéthyléné de formule (I)
 suivante :



(I)

dans laquelle R1 représente un atome d'hydrogène, R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₂-C₈ et n représente un nombre allant de 1 à 10.

Par « *polymère branché* », on désigne un polymère non linéaire qui possède des chaînes pendantes de manière à obtenir, lorsque ce polymère est mis en solution dans l'eau, un fort état d'enchevêtrement conduisant à des viscosités, à bas gradient de vitesse très importantes.

Par « *polymère réticulé* », on désigne un polymère non linéaire se présentant à l'état de réseau tridimensionnelle insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau et conduisant à l'obtention d'un gel chimique.

La fonction acide du monomère (1) est notamment la fonction acide sulfonique, acide phosphonique, lesdites fonctions étant sous forme libre, partiellement ou totalement salifiées.

Le monomère (1) peut être choisi parmi l'acide styrènesulfonique, l'acide éthylsulfonique ou l'acide 2-méthyl-2-[(1-oxo-2-propényle)amino] 1-propanesulfonique (appelé aussi Acryloyldiméthyltaurate) sous forme libre, partiellement ou totalement salifiée. Il est présent dans le terpolymère anionique de préférence dans des proportions molaires comprises entre 5 et 95% molaire et plus particulièrement entre 10 et 90% molaire. Le monomère (1) sera plus particulièrement l'acide 2-méthyl-2-[(1-oxo-2-propényle)amino] 1-propanesulfonique sous forme libre, partiellement ou totalement salifiée.

La fonction acide sous forme partiellement ou totalement salifiée sera de préférence un sel de métal alcalin tel qu'un sel de sodium ou de potassium, un sel d'ammonium, un sel d'aminoalcool comme un sel de monoéthanolamine ou bien un sel d'acide aminé tel qu'un sel de la lysine.

Le monomère (2) est de préférence présent dans le terpolymère anionique dans des proportions molaires allant de 4,9 à 90% molaire et plus particulièrement de 9,5 à 85% molaire et encore plus particulièrement de 19,5 à 75 % molaire.

Dans la formule (I), comme exemple de radical alkyle linéaire en C₈-C₁₆, on peut citer octyle, décyle, undécyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle.

Dans la formule (I), comme exemple de radical alkyle ramifié en C₈-C₁₆, on peut citer le 2-éthylhexyle, 2-propylheptyle, 2-butyloctyle, 2-pentylnonyle, 2-hexyldécyle, 4-méthylpentyle, 5-méthylhexyle, 6-méthylheptyle, 15-méthylpentadécyle, 16-méthylheptadécyle, 2-hexyloctyle.

Selon une forme particulière de l'invention, dans la formule (I), R désigne un radical alkyle en $C_{12}-C_{16}$.

Selon une forme particulière de l'invention, dans la formule (I), n varie de 3 à 5.

On utilisera plus particulièrement comme monomère de formule (I) l'acrylate de lauryle tétraéthoxylé.

Le monomère (3) de formule (I) est de préférence présent dans le terpolymère anionique dans des proportions molaires allant de 0,1 à 10% molaire et plus particulièrement de 0,5 à 5% molaire.

Selon un mode particulier de l'invention, le terpolymère anionique est réticulé et/ou branché par un composé diéthylénique ou polyéthylénique dans la proportion exprimée par rapport à la quantité totale de monomères mis en œuvre, de 0,005 à 1% molaire et de préférence de 0,01 à 0,5% molaire et plus particulièrement de 0,01 à 0,25% molaire.

L'agent de réticulation et/ou l'agent de ramification est choisi de préférence parmi le diméthacrylate d'éthylèneglycol, l'acide diallyloxoacétique ou un de ses sels, comme le diallyloxyacétate de sodium, le tétraallyloxyéthane, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diallyl uré, la triallyl amine, le triméthylol propanetriacrylate, le méthylènebis-(acrylamide) ou leurs mélanges.

Le terpolymère anionique peut contenir des additifs tels que des agents complexant, des agents de transfert, des agents limiteurs de chaîne.

On utilisera plus particulièrement un terpolymère anionique d'acide 2-méthyl-2-[(1-oxo-2-propényl)amino] 1-propanesulfonique partiellement ou totalement salifié sous forme de sel d'ammonium, de N,N-diméthylacrylamide et d'acrylate de lauryle tétraéthoxylé et réticulé au triméthylol propanetriacrylate, de nom INCI Polyacrylate Crosspolymer-6 tel que le produit vendu sous le nom commercial Sepimax Zen® par la société Seppic.

Polymères associatifs cationiques

Comme polymères associatifs cationiques, on peut citer les polyacrylates à groupements latéraux aminés.

Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type Steareth 20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné (20)).

Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781-121B ou 9492-103 de la société National Starch.

Polymères associatifs non-ioniques

Les polymères associatifs non-ioniques peuvent être choisis parmi :

- les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;
- les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;
- les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle ;
- les polyuréthanes associatifs.

Les polyuréthanes associatifs sont des copolymères séquencés non ioniques comportant dans la chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée (les polyuréthanes peuvent alors être appelés des polyuréthanes polyéthers) et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

En particulier, ces polymères comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de C₆ à C₃₀ atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées peuvent être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyuréthanes associatifs peuvent être séquencés sous forme de tribloc ou multibloc. Les séquences hydrophobes peuvent donc être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquéncé par exemple). Ces polymères peuvent être également en greffons ou en étoile. De préférence, les polyuréthanes associatifs sont des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. En général, les polyuréthanes associatifs comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Selon un mode de réalisation préféré, on utilise à titre de gélifiant un polymère associatif non ionique de type polyuréthane.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser le Rhéolate[®] FX 1100 (Steareth-100/PEG 136/HDI(hexaméthyl diisocyanate) copolymer), le Rhéolate[®] 205 à fonction urée vendu par la société Elementis ou encore les Rhéolates[®] 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol[®] RM 184 ou l'Acrysol[®] RM 2020.

On peut également citer le produit Elfacos[®] T210 à chaîne alkyle en C₁₂-C₁₄ et le produit Elfacos[®] T212 à chaîne alkyle en C₁₆-C₁₈ (PPG-14 Palmeth-60 Hexyl Dicarbamate) de chez Akzo.

Le produit DW 1206B® de chez Rohm & Haas à chaîne alkyle en C₂₀ et à liaison uréthane, proposé à 20% en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

5 On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple de tels polymères, on peut citer le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus par la société Elementis. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société Rohm & Haas.

10 Les polyuréthanes associatifs utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen, Colloid Polym. Sci, 271, 380-389 (1993).

15 Plus particulièrement encore, selon l'invention, on peut aussi utiliser un polyuréthane associatif susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylèneglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylrique et (iii) au moins un diisocyanate.

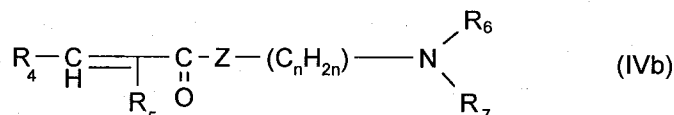
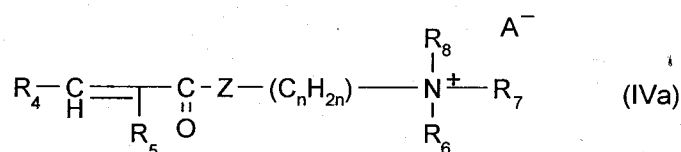
20 De tels polyéther polyuréthanes sont vendus notamment par la société Rohm & Haas sous les appellations l'Aculyn® 46 et l'Aculyn® 44. L'Aculyn 46® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15%
25 en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%), et l'Aculyn® 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%).

30 On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple de tels polymères, on peut citer le SER AD FX1010®, le SER AD FX1035® et le SER AD 107® de la société Elementis, le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus
35 par la société Elementis. On peut aussi utiliser les produits Aculyn® 44, Aculyn® 46, DW 1206F® et le DW 1206J®, ainsi que l'Acrysol® RM 184 de la société Rohm & Haas, ou bien encore le Borch Gel LW 44® de la société Borchers, et leurs mélanges.

40 Polymères associatifs amphotères

Parmi les polymères amphotères associatifs de l'invention, on peut citer les polymères amphotères, réticulés ou non réticulés, branchés ou non branchés, susceptibles d'être obtenus par la copolymérisation :

45 1) d'au moins un monomère de formule (IVa) ou (IVb) :



dans lesquelles R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

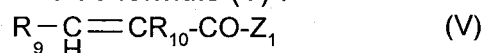
R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène ;

n est un nombre entier de 2 à 5 ;

A^- est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure ;

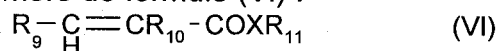
2) d'au moins un monomère de formule (V) :



dans laquelle R_9 et R_{10} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

Z_1 représente un groupe OH ou un groupe $NHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$;

3) d'au moins un monomère de formule (VI) :



dans laquelle R_9 et R_{10} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et R_{11} désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

4) éventuellement au moins un agent de réticulation ou de branchement ; l'un au moins des monomères de formule (IVa), (IVb) ou (VI) comportant au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone et lesdits composés des monomères de formule (IVa), (IVb), (V) et (VI) pouvant être quaternisés par exemple par un halogénure d'alkyle en C_1 - C_4 ou un sulfate de dialkyle en C_1 - C_4 .

Les monomères de formule (IVa) et (IVb) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
 - le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
 - le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,
 - le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide,
- éventuellement quaternisés par exemple par un halogénure d'alkyle en C_1 - C_4 ou un sulfate de dialkyle en C_1 - C_4 .

Plus particulièrement, le monomère de formule (IVa) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

Les composés de formule (V) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide méthyl-2 crotonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropane sulfonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (V) est l'acide acrylique.

Les monomères de formule (VI) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué des acrylates ou méthacrylate d'alkyle en C₁₂-C₂₂ et plus particulièrement en C₁₆-C₁₈.

L'agent de réticulation ou de branchement est de préférence choisi parmi le N,N'-méthylène bis-acrylamide, le chlorure de triallyl méthyl ammonium, le méthacrylate d'allyle, le n-méthylolacrylamide, les diméthacrylate de polyéthylène glycols, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,6-hexanediol et l'allyl sucrose.

Les polymères selon l'invention peuvent également contenir d'autre monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C₁-C₄.

Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques dans ces polymères amphotères est de préférence égal à environ 1.

Les poids moléculaires moyen en poids des polymères amphotères associatifs, présentent une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 500, de préférence allant de 10000 à 10000000, et encore plus préférentiellement de 100000 à 8000000.

De préférence, les polymères amphotères associatifs de l'invention contiennent de 1 à 99% de moles, plus préférentiellement de 20 à 95% de moles et encore plus préférentiellement de 25 % à 75 % de moles de composé(s) de formule (IVa) ou (IVb). Ils contiennent aussi de préférence de 1 à 80% de moles, plus préférentiellement de 5 à 80% de moles et encore plus préférentiellement de 25 à 75% de moles de composé(s) de formule (V). La teneur en composé(s) de formule (VI) est de préférence comprise de 0,1 à 70% de moles, plus préférentiellement de 1 à 50 % de moles et encore plus préférentiellement de 1 à 10% de moles. L'agent de réticulation ou de branchement lorsqu'il est présent est de préférence de 0,0001 à 1%-de moles et plus préférentiellement de 0,0001 à 0,1% de moles.

De préférence, le rapport molaire entre le ou les composés de formules (IVa) ou (IVb) et le ou les composés de formule (V) varie de 20:80 à 95:5, et plus préférentiellement de 25:75 à 75:25.

Les polymères amphotères associatifs selon l'invention sont par exemple décrits dans la demande de brevet WO 98/44012.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les copolymères acide acrylique/chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium/méthacrylate de stéaryle.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère associatif est choisi parmi les polymères associatifs non ioniques et plus particulièrement parmi les polyuréthanes associatifs, tels que le Stéareth-100/PEG-136/HDI Copolymer vendu sous le nom Rhéolate FX 1100® par Elementis.

Un tel polymère associatif est avantageusement utilisé à raison de 0,1 à 8% en poids en matière sèche et de préférence de 0,5 à 4% en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse.

II.B.2 Les polyacrylamides et les polymères et copolymères d'acide 2- acrylamido 2-méthylpropane sulfonique

Les polymères utilisés convenant à titre de gélifiant aqueux pour l'invention peuvent être des homopolymères ou copolymères, réticulés ou non-réticulés comportant au moins le monomère acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique (AMPS®), sous forme partiellement ou totalement neutralisée par une base minérale autre que l'ammoniaque telle que la soude ou la potasse.

Ils sont de préférence neutralisés totalement ou pratiquement totalement neutralisés, c'est-à-dire neutralisés à au moins 90%.

Ces polymères d'AMPS® selon l'invention peuvent être réticulés ou non-réticulés.

Lorsque les polymères sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

On peut citer par exemple comme agents de réticulation, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate de d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétra-allyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'agent de réticulation est choisi parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation va en général de 0,01 à 10% en moles et plus particulièrement de 0,2 à 2% en moles par rapport au polymère.

Les polymères d'AMPS® convenant à l'invention sont hydrosolubles ou hydrodispersibles. Ils sont dans ce cas :

- soit des « homopolymères » ne comportant que des monomères AMPS® et, s'ils sont réticulés, un ou plusieurs agents de réticulation tels que ceux définis ci-dessus ;

- soit des copolymères obtenus à partir de l'AMPS® et d'un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique hydrophiles ou hydrophobes et, s'ils sont réticulés, un ou plusieurs agents de réticulation tels que ceux définis ci-dessus. Lorsque lesdits copolymères comportent des monomères à insaturation éthylénique hydrophobes, ces derniers ne comportent pas de chaîne grasse et sont de préférence présents dans de faibles quantités.

On entend par « *chaîne grasse* », au sens de la présente invention, toute chaîne hydrocarbonée comportant au moins 7 atomes de carbone.

Par « *hydrosoluble ou hydrodispersible* », on entend des polymères qui, introduits dans une phase aqueuse à 25 C, à une concentration massique égale à 1%, permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est à dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 60%, de préférence d'au moins 70%.

Les « *homopolymères* » selon l'invention sont de préférence réticulés et neutralisés, et ils peuvent être obtenus selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

(a) on disperse ou on dissout le monomère tel que l'AMPS sous forme libre dans une solution de tertio-butanol ou d'eau et de tertio-butanol ;

(b) on neutralise la solution ou la dispersion de monomère obtenue en (a) par une ou plusieurs bases minérales ou organiques, de préférence l'ammoniaque NH₃, dans une quantité permettant d'obtenir un taux de neutralisation des fonctions acides sulfoniques du polymère allant de 90 à 100% ;

(c) on ajoute à la solution ou dispersion obtenue en (b), le ou les monomères réticulants ;

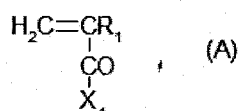
(d) on effectue une polymérisation radicalaire classique en la présence d'amorceurs de radicaux libres à une température allant de 10 à 150°C ; le polymère précipitant dans la solution ou la dispersion à base de tertio-butanol.

Les copolymères hydrosolubles ou hydrodispersibles d'AMPS® selon l'invention contiennent des monomères à insaturation éthylénique hydrosolubles, des monomères hydrophobes ou leurs mélanges.

Les co-monomères hydrosolubles peuvent être ioniques ou non-ioniques.

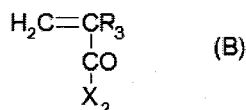
Parmi les co-monomères hydrosolubles ioniques, on peut citer par exemple les composés suivants et leurs sels :

- l'acide (méth)acrylique,
- l'acide styrène sulfonique,
- l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'acide maléique,
- l'acide itaconique,
- l'acide crotonique,
- les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (A) suivante :



dans laquelle :

- R₁ est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇ ;
- X₁ est choisi parmi :
 - 5 - les oxydes d'alkyle de type -OR₂ où R₂ est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par au moins un groupement sulfonique (-SO₃⁻) et/ou sulfate (-SO₄⁻) et/ou phosphate (-PO₄H₂-).
- 10 Parmi, les co-monomères hydrosolubles non-ioniques, on peut citer par exemple :
 - le (méth)acrylamide,
 - la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
 - la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
 - l'anhydride maléique,
 - 15 - la vinylamine,
 - les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
 - l'alcool vinylique de formule CH₂=CHOH,
 - 20 - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (B) suivante :



dans laquelle :

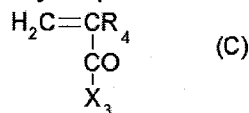
- R₃ est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇ ;
- X₂ est choisi parmi les oxydes d'alkyle de type -OR₄ où R₄ est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; éther.
- 25

- 30 Citons par exemple le (méth)acrylate de glycidyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylèneglycol ou de polyalkylèneglycol.

Parmi les comonomères hydrophobes sans chaîne grasse, on peut citer par exemple :

- 35 - le styrène et ses dérivés tel que le 4-butylstyrène, l'alpha méthylstyrène et le vinyltoluène ;
- l'acétate de vinyle de formule CH₂=CH-OCOCH₃ ;
- les vinyléthers de formule CH₂=CHOR dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones ;
- 40 - l'acrylonitrile ;
- la caprolactone ;
- le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène ;

- les dérivés siliconés, conduisant après polymérisation à des polymères siliconés tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane et les méthacrylamides siliconés ;
- les monomères vinyliques hydrophobes de formule (C) suivante :



dans laquelle :

- R_4 est choisi parmi H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$;
- X_3 est choisi parmi :
- les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_5$ où R_5 est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

Citons par exemple, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le (meth)acrylate de n-butyle, le (meth)acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyclohexyle et l'acrylate d'isobornyle et l'acrylate d'éthyle 2-hexyle.

Les polymères d'AMPS[®] hydrosolubles ou hydrodispersibles de l'invention ont de préférence une masse molaire allant de 50000 à 10000000 g/mole, de préférence de 80000 à 8000000 g/mole, et de façon encore plus préférée de 100000 à 7000000 g/mole.

Comme homopolymères hydrosolubles ou hydrodispersibles d'AMPS[®] convenant à l'invention, on peut citer par exemple les polymères réticulés ou non d'acrylamido-2-méthyl propane sulfonate de sodium tel que celui utilisé dans le produit commercial Simulgel 800[®] (nom CTFA : Sodium Polyacryloyldiméthyl Taurate), les polymères réticulés d'acrylamido-2-méthyl propane sulfonate d'ammonium (nom INCI : Ammonium Polyacryldiméthyltauramide) tels que ceux décrits dans le brevet EP0815928B1 et tel que le produit vendu sous le nom commercial Hostacerin AMPS[®] par la société Clariant.

Comme copolymères hydrosolubles ou hydrodispersibles d'AMPS conformes à l'invention, on peut citer par exemple :

- les copolymères réticulés acrylamide/acrylamido-2-méthyl propane sulfonate de sodium tels que celui utilisé dans le produit commercial SEPIGEL 305[®] (nom CTFA : Polyacrylamide/ C_{13} - C_{14} Isoparaffin/ Laureth-7) ou celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel 600[®] (nom CTFA : Acrylamide/Sodium acryloyldiméthyltaurate/Isohexadécane/Polysorbate-80) par la société Seppic ;
- les copolymères d'AMPS[®] et de vinylpyrrolidone ou de vinylformamide tels que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Aristoflex AVC[®] par la société Clariant (nom CTFA : Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/ VP Copolymer) mais neutralisé par la soude ou la potasse ;
- les copolymères d'AMPS[®] et d'acrylate de sodium, comme par exemple le copolymère AMPS[®]/acrylate de sodium tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel EG[®] par la société Seppic ou

sous le nom commercial Sepinov EM® (nom CTFA : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyldiméthyl taurate copolymer) ;

- les copolymères d'AMPS® et d'hydroxyéthyl acrylate, comme par exemple le copolymère AMPS®/hydroxyéthyl acrylate tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel NS® par la société Seppic (nom CTFA : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyldiméthyltaurate copolymer (And) Squalane (And) Polysorbate 60) ou comme le produit commercialisé sous le nom Copolymère Acrylamido-2-Méthyl propane Sulfonate de Sodium/Hydroxyéthylacrylate comme le produit commercial Sepinov EMT 10® (nom INCI : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyldiméthyl taurate copolymer).

Comme copolymères hydrosolubles ou hydrodispersibles d'AMPS® préférés conformes à l'invention, on peut citer les copolymères d'AMPS® et d'hydroxyéthyl acrylate.

D'une manière générale, une phase aqueuse selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 8% en poids en matière sèche de préférence de 0,2 à 5% en poids et plus préférentiellement de 0,7 à 5 % en poids de polyacrylamide(s) et/ou de polymère(s) et copolymère(s) d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, réticulé(s) et/ou neutralisé(s) par rapport à son poids total.

II.B.3 Les polymères carboxyviniliques modifiés ou non

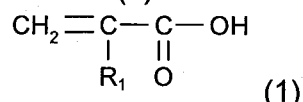
Les polymères carboxyviniliques modifiés ou non peuvent être des copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère (a) choisi parmi les acides carboxyliques à insaturation a,b-éthylénique ou leurs esters, avec au moins un monomère (b) à insaturation éthylénique comportant un groupement hydrophobe.

On entend par « copolymères » 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.

Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins un motif hydrophile et au moins un motif hydrophobe. Par groupement ou motif hydrophobe, on entend un radical à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

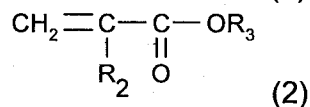
De préférence, ces copolymères sont choisis parmi les copolymères issus de la polymérisation :

- d'au moins un monomère de formule (1) suivante :



dans laquelle, R₁ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅, c'est-à-dire des monomères acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et

- d'au moins un monomère de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé correspondant au monomère de formule (2) suivante :



dans laquelle, R₂ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH₃ (motifs méthacrylates), R₃ désignant un radical alkyle en C₁₀-C₃₀, et de préférence en C₁₂-C₂₂.

Les esters d'alkyles (C₁₀-C₃₀) d'acides carboxyliques insaturés sont choisis de préférence parmi l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, tels que le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, ces polymères sont réticulés.

Parmi ce type de copolymères, on utilisera plus particulièrement des polymères issus de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- essentiellement de l'acide acrylique,
- un ester de formule (2) décrite ci-dessus et dans laquelle R₂ désigne H ou CH₃, R₃ désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et
- un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ce type de copolymères, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C₁₀-C₃₀ (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les copolymères acrylate/C₁₀-C₃₀-alkylacrylate (nom INCI : Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl acrylate Crosspolymer) tels que les produits commercialisés par la société Lubrizol sous les dénominations commerciales Pemulen TR-1®, Pemulen TR-2®, Carbopol 1382®, Carbopol EDT 2020®, Carbopol Ultrez 20® Polymer et encore plus préférentiellement le Pemulen TR-2®.

Parmi les polymères carboxyvinylés modifiés ou non, on peut encore citer les polyacrylates de sodium tels que ceux commercialisés sous la dénomination Cosmedia SP® contenant 90% de matière sèche et 10% d'eau, ou Cosmedia SPL® en émulsion inverse contenant environ 60% de matière sèche, une huile

(polydecene hydrogené) et un tensio-actif (PPG-5 Laureth-5), tous deux vendus par la société Cognis.

On peut également citer les polyacrylates de sodium partiellement neutralisés se trouvant sous forme d'une émulsion inverse comprenant au moins une huile polaire, par exemple celui vendu sous la dénomination Luvigel® EM par la société BASF.

Les polymères carboxyviniliques modifiés ou non peuvent être également choisis parmi les homopolymères d'acide (méth)acrylique réticulés.

Par «(méth)acrylique » au sens de la présente demande, on entend « acrylique ou méthacrylique ».

A titre d'exemple, on peut citer ceux vendus par Lubrizol sous les dénominations Carbopol, 910, 934, 940, 941, 934 P, 980, 981, 2984, 5984, Carbopol Ultrez 10 Polymer, ou par 3V-Sigma sous la dénomination Synthalen® K, Synthalen® L, ou Synthalen® M.

Parmi les polymères carboxyviniliques modifiés ou non, on peut en particulier citer le Carbopol® (nom CTFA : carbomer) et le Pemulen® (nom CTFA : Acrylates/C₁₀₋₃₀ alkyl acrylate crosspolymer) commercialisés par la société Lubrizol.

Les polymères carboxyviniliques, modifiés ou non, peuvent être présents à raison de 0,1 à 5 % en poids en matière sèche par rapport au poids de la phase aqueuse, en particulier de 0,3 à 1% en poids, de préférence de 0,4 à 1% par rapport au poids de la phase aqueuse.

Avantageusement, une composition selon l'invention comprend un gélifiant hydrophile polymérique synthétique choisi parmi les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.

Selon une variante préférée, le gélifiant hydrophile polymérique synthétique est un polyacrylate de sodium réticulé ou, de préférence, un copolymère d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate.

Selon une autre variante préférée, le gélifiant hydrophile polymérique synthétique est au moins un polymère d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonate d'ammonium.

III. Autres gélifiants hydrophiles

Ces gélifiants sont plus particulièrement choisis parmi les silicates mixtes et les silices pyrogénées.

III.A. Silicate mixte

Au sens de la présente invention, on entend par silicate mixte tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique renfermant plusieurs (deux ou plus) types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par exemple Be, Mg, Ca), les métaux de transition et l'aluminium.

Selon un mode de réalisation particulier, le ou les silicates mixtes se présentent sous la forme de particules solides contenant au moins 10% en poids d'au moins un silicate par rapport au poids total des particules. Dans la suite du présent exposé, ces particules sont désignées par « *particules de silicate* ».

De préférence, les particules de silicate contiennent moins de 1% en poids d'aluminium par rapport au poids total des particules. De manière encore plus préférée, elles contiennent de 0 à 1% en poids d'aluminium par rapport au poids total des particules.

De préférence, les particules de silicate contiennent au moins 50 % en poids de silicate, mieux encore au moins 70% en poids par rapport au poids total des particules. Les particules contenant au moins 90% en poids de silicates, par rapport au poids total des particules, sont particulièrement préférées.

En particulier, il s'agit d'un silicate ou d'un mélange de silicates de métaux alcalins ou alcalino terreux, d'aluminium ou de fer.

De préférence, il s'agit de silicate de sodium, de magnésium et/ou de lithium.

Pour garantir de bonnes propriétés cosmétiques, ces silicates se présentent généralement sous une forme finement divisée, et en particulier sous forme de particules ayant une taille moyenne allant de 2 nm à 1 μ m (de 2 à 1000 nm), et de préférence de 5 à 600 nm, et encore plus préférentiellement de 20 à 250 nm.

Les particules de silicate peuvent avoir une forme quelconque, par exemple la forme de sphères, de paillettes, d'aiguilles, de plaquettes, de disques, de feuillets, ou des formes totalement aléatoires. De préférence, les particules de silicates ont la forme de disques ou de feuillets.

Aussi, on entend par « *taille moyenne* » des particules la taille moyenne en nombre de la plus grande dimension (longueur) qu'il est possible de mesurer entre deux points diamétralement opposés d'une particule individuelle. La taille peut être déterminée par exemple par microscopie électronique à transmission, ou à partir de la mesure de la surface spécifique par la méthode BET, ou encore par l'intermédiaire d'un granulomètre laser.

Lorsque les particules sous forme de disques ou de feuillets, elles ont généralement une épaisseur allant d'environ 0,5 à 5 nm.

Les particules de silicate peuvent être constituées d'un alliage avec des oxydes de métaux ou métalloïdes, obtenu par exemple par fusion thermique de ses différents constituants. Lorsque les particules comprennent en outre un tel oxyde de métal

ou métalloïde, celui-ci est de préférence choisi parmi l'oxyde de silicium, de bore ou d'aluminium.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les silicates sont des phyllosilicates, à savoir des silicates ayant une structure dans laquelle les tétraèdres SiO_4 sont organisés en feuillets entre lesquels se trouvent enfermés les cations métalliques.

10 Les silicates mixtes convenant à l'invention peuvent être choisis par exemple parmi les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, la beidellite, les saponites. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les silicates mixtes utilisés sont plus particulièrement choisis parmi les hectorites et les bentonites, et encore mieux parmi les laponites.

15 Une famille de silicates particulièrement préférée dans les compositions de la présente invention est donc celle des laponites. Les laponites sont des silicates de magnésium, de sodium et éventuellement de lithium, ayant une structure en couches semblable à celle des montmorillonites. La laponite est la forme synthétique du minéral naturel appelé « *hectorite* ». L'origine synthétique de cette
20 famille de silicates présente un avantage considérable par rapport à la forme naturelle car elle permet une bonne maîtrise de la composition du produit. En outre, les laponites ont l'avantage d'avoir une taille de particules bien inférieure à celles de l'hectorite et de la bentonite naturelles.

25 Comme laponites, on peut citer notamment les produits vendus sous les dénominations suivantes : Laponite[®] XLS, Laponite[®] XLG, Laponite[®] RD, Laponite[®] RDS, LAPONITE[®] XL21 (ces produits sont des silicates de sodium et de magnésium et des silicates de sodium, de lithium et de magnésium) par la société Rockwood Additives Limited.

30 De tels gélifiants peuvent être mis en œuvre à raison de 0,1 à 8% en poids en matière sèche par rapport au poids total de la phase aqueuse, notamment de 0,1 à 5% en poids, et en particulier de 0,5 à 3% en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse.

35 **III.B. Silice pyrogénée hydrophile**

Les silices pyrogénées selon la présente invention sont hydrophiles.

40 Les silices hydrophiles pyrogénées sont obtenues par pyrolyse en flamme continue à 1000°C du tétrachlorure de silicium (SiCl_4) en présence d'hydrogène et d'oxygène. Parmi les silices pyrogénées à caractère hydrophile utilisables selon la présente invention, on peut citer notamment celles vendues par la société DEGUSSA ou EVONIK DEGUSSA sous les dénominations commerciales
45 AEROSIL[®] 90, 130, 150, 200, 300 et 380, ou encore par la société CABOT sous la dénomination Carbosil H5[®].

De tels gélifiants peuvent être mis en œuvre à raison de 0,1 à 10% en poids en matière sèche par rapport au poids total de la phase aqueuse, notamment de 0,1 à 5% en poids, et en particulier de 0,5 à 3% en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse.

5

GELIFIANT LIPOPHILE

On entend par « *gélifiant lipophile* » au sens de la présente invention, un composé apte à gélifier la phase huileuse des compositions selon l'invention.

10

Le gélifiant est lipophile donc présent dans la phase huileuse de la composition.

Le gélifiant est liposoluble ou lipodispersible.

15

Comme il ressort de ce qui suit, le gélifiant lipophile est avantageusement choisi parmi les gélifiants particuliers, les élastomères d'organopolysiloxane, les polymères semi-cristallins, les esters de dextrine, les polymères à liaison hydrogène, et leurs mélanges.

20

I. Les gélifiants particuliers

Le gélifiant particulier mis en œuvre dans la composition selon l'invention se présente sous forme de particules, de préférence sphériques.

25

A titre représentatif des gélifiants particuliers lipophiles convenant à l'invention peuvent être tout particulièrement cités les cires, polaires et apolaires, les argiles modifiées, les silices comme les silices pyrogénées et les aérogels de silice hydrophobes.

30

Les cires

Par « *cire* » considérée dans le cadre de la présente invention on entend d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C et notamment jusqu'à 120 °C.

35

Au sens de l'invention, la température de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (DSC) telle que décrite dans la norme ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « *MDSC 2920* » par la société TA Instruments.

40

Le protocole de mesure est le suivant :

45

Un échantillon de 5 mg de cire disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20 °C à 100 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/minute, puis est refroidi de 100 °C à -20 °C à une vitesse de

refroidissement de 10 C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20°C à 100 C à une vitesse de chauffe de 5 C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de cire en fonction de la température. Le point de fusion du composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

Les cires susceptibles d'être utilisées dans les compositions selon l'invention sont choisies parmi les cires, solides, à température ambiante d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges.

Les cires, au sens de l'invention, peuvent être celles utilisées généralement dans les domaines cosmétiques ou dermatologiques. Elles peuvent notamment être polaire ou apolaire, hydrocarbonées siliconées et/ou fluorées, comportant éventuellement des fonctions ester ou hydroxyle. Elles peuvent être également d'origine naturelle ou synthétique.

a) Cires apolaires

Par « cire apolaire », au sens de la présente invention, on entend une cire dont le paramètre de solubilité à 25 °C tel que défini ci-après, δ_a est égal à 0 (J/cm³)^{1/2}.

La définition des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de Hansen sont décrits dans l'article de C. M. Hansen : « *The three dimensional solubility parameters* » J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Selon cet espace de Hansen :

- δ_D caractérise les forces de dispersion de London issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;

- δ_p caractérise les forces d'interactions de Debye entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de Keesom entre dipôles induits et dipôles permanents ;

- δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

- δ_a est déterminé par l'équation : $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$.

Les paramètres δ_p , δ_h , δ_D et δ_a sont exprimés en (J/cm³)^{1/2}.

Les paramètres de solubilité sont calculés avec le logiciel HSPiP v4.1.

Les cires apolaires sont en particulier les cires hydrocarbonées constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène et exemptes d'hétéroatomes tels que N, O, Si et P.

Les cires apolaires sont choisies parmi les cires microcristallines, les cires de paraffines, l'ozokérite, les cires de polyéthylène, et leurs mélanges.

Comme ozokérite on peut citer l'Ozokérite Wax SP 1020 P®.

Comme cires microcristallines pouvant être utilisées, on peut citer Multiwax W 445® commercialisé par la société Sonneborn, Microwax HW® et Base Wax 30540® commercialisés par la société Paramelt, et Cerewax® N°3 commercialisé par la société Baerlocher.

Comme microcires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention en tant que cire apolaire, on peut citer notamment les microcires de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micropoly 200®, 220®, 220L® et 250S® par la société Micro Powders.

Comme cire de polyéthylène, on peut citer Performalene 500-L Polyéthylène® et Performalene 400 Polyéthylène® commercialisés par New Phase Technologies, Asensa® SC 211 commercialisé par la société Honeywell.

b) Cire polaire

Par « *cire polaire* », au sens de la présente invention, on entend une cire dont le paramètre de solubilité à 25 C δa est différent de 0 (J/cm³)^{1/2}.

En particulier, par « *cire polaire* », on entend une cire dont la structure chimique est formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et comprenant au moins un hétéroatome fortement électronégatif tel qu'un atome d'oxygène, d'azote, de silicium ou de phosphore.

Les cires polaires peuvent notamment être hydrocarbonées, fluorées ou siliconées.

Préférentiellement, les cires polaires peuvent être hydrocarbonées.

Par « *cire hydrocarbonée* », on entend une cire formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

Par « *cire ester* », on entend selon l'invention une cire comprenant au moins une fonction ester. Par « *cire alcool* », on entend selon l'invention une cire comprenant au moins une fonction alcool, c'est-à-dire comprenant au moins un groupe hydroxyle (OH) libre.

On peut notamment utiliser en tant que cire ester :

- les cires esters telles que celles choisies parmi :

i) les cires de formule R₁COOR₂ dans laquelle R₁ et R₂ représentent des chaînes aliphatiques linéaires, ramifiées ou cycliques dont le nombre d'atomes varie de 10 à 50, pouvant contenir un hétéroatome tel que O, N ou P et dont la température de point de fusion varie de 25 à 120 C.

ii) le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), vendu sous la dénomination de Hest 2T-4S® par la société Heterene.

iii) les cires diesters d'un diacide carboxylique de formule générale $R^3-(OCO-R^4-COO-R^5)$, dans laquelle R^3 et R^5 sont identiques ou différents, de préférence identiques et représentent un groupe alkyle en C_4-C_{30} (groupe alkyle comprenant de 4 à 30 atomes de carbone) et R^4 représente un groupe aliphatique en C_4-C_{30} (groupe alkyle comprenant de 4 à 30 atomes de carbone) linéaire ramifié pouvant contenir ou non une ou plusieurs insaturation(s), et de préférence linéaire et insaturé.

iv) On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C_8-C_{32} , par exemple telles que l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, ainsi que les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique.

v) la cire d'abeille, la cire d'abeille synthétique, la cire d'abeille polyglycérinée, la cire de carnauba, la cire de candelilla, la cire de lanoline oxypropylée, la cire de son de riz, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, la cire d'Orange, la cire de Laurier, la cire de Jojoba hydrogénée, la cire de tournesol, cire de citron, cire d'olive, cire du berry.

Selon un autre mode de réalisation, la cire polaire peut être une cire alcool. Par « *cire alcool* », on entend selon l'invention une cire comprenant au moins une fonction alcool, c'est-à-dire comprenant au moins un groupe hydroxyle (OH) libre. A titre de cire alcool, on peut citer par exemple la cire C_{30-50} Alcools Performacol® 550 Alcohol commercialisé par la société New Phase Technologie, l'alcool stéarique, l'alcool cétylique.

On peut aussi utiliser des cires siliconées qui peuvent être avantageusement des polysiloxanes substitués, de préférence à bas point de fusion.

Par « *cire siliconée* », on entend une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment comprenant des groupes Si-O.

Parmi les cires de silicones commerciales de ce type, on peut citer notamment celles vendues sous les dénominations Abilwax 9800®, 9801® ou 9810® (Goldschmidt), KF910® et KF7002® (Shin Etsu), ou 176-1118-3® et 176-11481® (General Electric).

Les cires de silicone utilisables peuvent également être des alkyl ou alcoxydiméthicones, ainsi que les $(C_{20}-C_{60})$ alkyldiméthicones, en particulier les $(C_{30}-C_{45})$ alkyldiméthicones comme la cire siliconée vendue sous la dénomination SF-1642® par la société GE-Bayer Silicones ou la $C_{30}-C_{45}$ Alkyldiméthylsilyl Polypropylsilésquioxane sous la dénomination SW-8005® C30 Resin Wax® commercialisé par la société Dow Corning.

Dans le cadre de la présente invention, on peut citer à titre de cires particulièrement avantageuses les cires de polyéthylène, la cire de jojoba, la cire de candelilla et les cires siliconées, en particulier la cire de candelilla.

Elles peuvent être présentes dans la phase huileuse à raison de 0,5 à 30% en poids par rapport au poids de la phase huileuse, par exemple de 5 à 20% de la phase huileuse, et plus particulièrement de 2 à 15% en poids par rapport au poids de la phase huileuse.

5

Les argiles modifiées

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une argile lipophile.

- 10 Les argiles peuvent être naturelles ou synthétiques et elles sont rendues lipophiles par un traitement avec un sel d'alkyl ammonium comme un chlorure d'ammonium en C₁₀ à C₂₂, par exemple le chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium.

- 15 Elles peuvent être choisies parmi les bentonites en particulier les hectorites et les montmorillonites, les beidellites, les saponites, les nontronites, les sépiolites, les biotites, les attapulgites, les vermiculites et les zéolites.

De préférence, elles sont choisies parmi les hectorites.

- 20 De préférence, on utilise à titre d'argiles lipophiles les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de Bentone 38V[®] par la société Elementis ou le gel de bentone dans isododécane commercialisé sous la dénomination Bentone Gel ISD V[®] (Isododécane 87 %/Disteardimonium Hectorite 10%/Propylène carbonate 3%) par
25 la société Elementis.

De l'argile lipophile peut notamment être présent en une teneur allant de 0,1 à 15% en poids, en particulier de 0,5 à 10%, plus particulièrement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la phase huileuse.

30

Les silices

- 35 La phase huileuse d'une composition selon l'invention peut également comprendre à titre de gélifiant une silice pyrogénée ou des particules d'aérogel de silice.

a) Silice pyrogénée

- 40 Convient tout particulièrement à l'invention, la silice pyrogénée traitée hydrophobe en surface. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

- 45 Les groupements hydrophobes peuvent être :
- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (8^{ème} édition,

2000). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R812[®] par la société Degussa, CAB-O-SIL TS-530[®] par la société Cabot.

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

Les silices pyrogénées peuvent être présentes dans une composition selon la présente invention à raison d'une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids, plus particulièrement de 1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 2 à 10% en poids, par rapport au poids total de la phase huileuse.

b) Aérogels de silice hydrophobes

La phase huileuse d'une composition selon l'invention peut également comprendre à titre de gélifiant au moins des particules d'aérogels de silice.

Les aérogels de silice sont des matériaux poreux obtenus en remplaçant (par séchage) la composante liquide d'un gel de silice par de l'air.

Ils sont généralement synthétisés par procédé sol-gel en milieu liquide puis séchés usuellement par extraction d'un fluide supercritique, le plus communément utilisé étant le CO₂ supercritique. Ce type de séchage permet d'éviter la contraction des pores et du matériau. Le procédé sol-gel et les différents séchages sont décrits en détail dans Brinker C.J., and Scherer G.W., Sol-Gel Science : New York : Academic Press, 1990.

Les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g et mieux de 600 à 800 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen en volume (D[0,5]) allant de 1 à 1500 µm, mieux de 1 à 1000 µm, de préférence de 1 à 100 µm, en particulier de 1 à 30 µm, de préférence encore de 5 à 25 µm, mieux de 5 à 20 µm et encore mieux de mieux de 5 à 15 µm.

Selon un mode de réalisation, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une taille exprimée en diamètre moyen en volume (D[0,5]) allant de 1 à 30 µm, de préférence de 5 à 25 µm, mieux de 5 à 20 µm et encore mieux de mieux de 5 à 15 µm.

La surface spécifique par unité de masse peut être déterminée par la méthode d'absorption d'azote appelée méthode BET (Brunauer – Emmet – Teller) décrite

dans « *The journal of the American Chemical Society* », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale des particules considérées.

5

Les tailles des particules d'aérogel de silice peuvent être mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « *Light Scattering by Small Particles* », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

10

15 Selon un mode de réalisation avantageux, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 600 à 800 m²/g.

20

Les particules d'aérogel de silice utilisées dans la présente invention peuvent avantageusement présenter une densité tassée ρ allant de 0,02 à 0,10 g/cm³, de préférence de 0,03 à 0,08 g/cm³, en particulier allant de 0,05 à 0,08 g/cm³.

Dans le cadre de la présente invention, cette densité peut être appréciée selon le protocole suivant, dit de la densité tassée :

25

On verse 40 g de poudre dans une éprouvette graduée; puis on place l'éprouvette sur l'appareil STAV 2003 de chez Stampf Volumeter ; l'éprouvette est ensuite soumise à une série de 2500 tassements (cette opération est recommencée jusqu'à ce que la différence de volume entre 2 essais consécutifs soit inférieure à 2 %) ; puis on mesure directement sur l'éprouvette le volume final Vf de poudre tassée. La densité tassée est déterminée par le rapport m/Vf, en l'occurrence 40/Vf (Vf étant exprimé en cm³ et m en g).

30

35 Selon un mode de réalisation préféré, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de volume SV allant de 5 à 60 m²/cm³, de préférence de 10 à 50 m²/cm³ et mieux de 15 à 40 m²/cm³.

La surface spécifique par unité de volume est donnée par la relation :

40

$S_V = S_M \times \rho$; où ρ est la densité tassée exprimée en g/cm³ et SM est la surface spécifique par unité de masse exprimée en m²/g, telles que définie plus haut.

45

De préférence, les particules d'aérogels de silice hydrophobe selon l'invention ont une capacité d'absorption d'huile mesurée au Wet Point allant de 5 à 18 ml/g, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.

La capacité d'absorption mesurée au Wet Point, et notée W_p , correspond à la quantité d'huile qu'il faut additionner à 100 g de particules pour obtenir une pâte homogène.

- 5 Elle est mesurée selon la méthode dite de Wet Point ou méthode de détermination de prise d'huile de poudre décrite dans la norme NF T 30-022. Elle correspond à la quantité d'huile adsorbée sur la surface disponible de la poudre et/ou absorbée par la poudre par mesure du Wet Point, décrite ci-dessous :
- 10 On place une quantité $m = 2$ g de poudre sur une plaque de verre puis on ajoute goutte à goutte l'huile (isononyl isononanoate). Après addition de 4 à 5 gouttes d'huile dans la poudre, on mélange à l'aide d'une spatule et on continue d'ajouter de l'huile jusqu'à la formation de conglomerats d'huile et de poudre. A partir de ce moment, on ajoute l'huile à raison d'une goutte à la fois et on triture ensuite le
- 15 mélange avec la spatule. On cesse l'addition d'huile lorsque l'on obtient une pâte ferme et lisse. Cette pâte doit se laisser étendre sur la plaque de verre sans craquelures ni formation de grumeaux. On note alors le volume V_s (exprimé en ml) d'huile utilisé.
- 20 La prise d'huile correspond au rapport V_s/m .
Les aérogels utilisés selon la présente invention sont des aérogels de silice hydrophobe, de préférence de silice silylée (nom INCI : silica silylate).
- 25 Par « *silice hydrophobe* », on entend toute silice dont la surface est traitée par des agents de silylation, par exemple par des silanes halogénés tels que des alkylchlorosilanes, des siloxanes, en particulier des dimethylsiloxanes tel que l'hexamethyldisiloxane, ou des silazanes, de manière à fonctionnaliser les groupements OH par des groupements silyles $Si-R_n$, par exemple des groupements triméthylsilyles.
- 30 Concernant la préparation de particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiés en surface par silylation, on peut se référer au document US 7,470,725.
- 35 On utilisera de préférence des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyles, de préférence de nom INCI Silica silylate.
- 40 A titre de d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2260® ou VM-2270® (nom INCI : Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne d'environ 1000 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m^2/g .
- 45 On peut également citer les aérogels commercialisés par la société Cabot sous les références Aerogel TLD 201®, Aerogel OGD 201®, Aerogel TLD 203®, ENOVA® Aerogel MT 1100®, ENOVA Aerogel MT 1200®.

On utilisera de préférence l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2270® (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne allant de 5-15 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

Un tel aérogel permet avantageusement de favoriser la résistance du dépôt au sébum et à la sueur.

De façon préférée, les particules d'aérogels de silice hydrophobe sont présentes dans la composition selon l'invention en une teneur en matière sèche allant de 0,1 à 8% en poids, de préférence de 0,2 à 5% en poids, de préférence de 0,2 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la phase huileuse.

II. Elastomère d'organopolysiloxane

L'élastomère d'organopolysiloxane, utilisable à titre de gélifiant lipophile, a pour avantage de conférer à la composition selon l'invention de bonnes propriétés d'application. Il procure un toucher très doux et matifiant après l'application, avantageux notamment pour une application sur la peau. Il peut également permettre un comblement efficace des creux présents sur les matières kératiniques.

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

Il s'agit plus particulièrement d'un élastomère d'organopolysiloxane réticulé.

Ainsi, l'élastomère d'organopolysiloxane peut être obtenu par réaction d'addition réticulation de diorganopolysiloxane contenant au moins un hydrogène lié au silicium et de diorganopolysiloxane ayant des groupements à insaturation éthylénique liés au silicium, notamment en présence de catalyseur platine ; ou par réaction de condensation réticulation déhydrogénation entre un diorganopolysiloxane à terminaisons hydroxyle et un diorganopolysiloxane contenant au moins un hydrogène lié au silicium, notamment en présence d'un organoétain ; ou par réaction de condensation réticulation d'un diorganopolysiloxane à terminaisons hydroxyle et d'un organopolysilane hydrolysable ; ou par réticulation thermique d'organopolysiloxane, notamment en présence de catalyseur organopéroxyde ; ou par réticulation d'organopolysiloxane par radiations de haute énergie telles que rayons gamma, rayons ultraviolet, faisceau électronique.

De préférence, l'élastomère d'organopolysiloxane est obtenu par réaction d'addition réticulation (A) de diorganopolysiloxane contenant au moins deux hydrogènes liés chacun à un silicium, et (B) de diorganopolysiloxane ayant au

moins deux groupements à insaturation éthylénique liés au silicium, notamment en présence (C) de catalyseur platine, comme par exemple décrit dans la demande EP-A-295886.

5 En particulier, l'élastomère d'organopolysiloxane peut être obtenu par réaction de diméthylpolysiloxane à terminaisons diméthylvinylsiloxyle et de méthylhydrogénopolysiloxane à terminaisons triméthylsiloxyle, en présence de catalyseur platine.

10 Le composé (A) est le réactif de base pour la formation d'organopolysiloxane élastomère et la réticulation s'effectue par réaction d'addition du composé (A) avec le composé (B) en présence du catalyseur (C).

15 Le composé (A) est en particulier un organopolysiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium distincts dans chaque molécule.

Le composé (A) peut présenter toute structure moléculaire, notamment une structure chaîne linéaire ou chaîne ramifiée ou une structure cyclique.

20 Le composé (A) peut avoir une viscosité à 25 °C allant de 1 à 50000 centistokes, notamment pour être bien miscible avec le composé (B).

25 Les groupes organiques liés aux atomes de silicium du composé (A) peuvent être des groupes alkyles tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, octyle ; des groupes alkyles substitués tels que 2-phényléthyl, 2-phénylpropyl, 3,3,3-trifluoropropyl ; des groupes aryles tels que phényle, tolyle, xylyle ; des groupes aryles substitués tels que phényléthyl ; et des groupes hydrocarbonés monovalents substitués tels qu'un groupe époxy, un groupe ester carboxylate, ou un groupe mercapto.

30 Le composé (A) peut ainsi être choisi parmi les méthylhydrogénopolysiloxanes à terminaisons triméthylsiloxyle, les copolymères diméthylsiloxane-méthylhydrogénopolysiloxane à terminaisons triméthylsiloxyle, les copolymères cycliques diméthylsiloxane-méthylhydrogénopolysiloxane.

35 Le composé (B) est avantageusement un diorganopolysiloxane ayant au moins deux groupes alkényles inférieurs (par exemple en C₂-C₄) ; le groupe alkényle inférieur peut être choisi parmi les groupes vinyle, allyle, et propényle. Ces groupements alkényles inférieurs peuvent être situés en toute position de la molécule organopolysiloxane mais sont de préférence situés aux extrémités de la
40 molécule organopolysiloxane. L'organopolysiloxane (B) peut avoir une structure à chaîne ramifiée, à chaîne linéaire, cyclique ou en réseau mais la structure en chaîne linéaire est préférée. Le composé (B) peut avoir une viscosité allant de l'état liquide à l'état de gomme. De préférence, le composé (B) a une viscosité d'au moins 100 centistokes à 25 °C.

45 Outre les groupes alkényle précités, les autres groupes organiques liés aux atomes de silicium dans le composé (B) peuvent être des groupes alkyles tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle ou octyle ; des groupes alkyles substitués tels que

2-phényléthyle, 2-phénylpropyle ou 3,3,3-trifluoropropyle ; des groupes aryles tels que phényl, tolyl ou xylyl ; des groupes aryles substitués tels que phényléthyle ; et des groupes hydrocarbonés monovalents substitués tels qu'un groupe époxy, un groupe ester carboxylate, ou un groupe mercapto.

Les organopolysiloxanes (B) peuvent être choisis parmi les méthylvinylpolysiloxanes, les copolymères méthylvinylsiloxane-diméthylsiloxane, les diméthylpolysiloxanes à terminaisons diméthylvinylsiloxyle, les copolymères diméthylsiloxane-méthylphénylsiloxane à terminaisons diméthylvinylsiloxyle, les copolymères diméthylsiloxane-diphénylsiloxane-méthylvinylsiloxane à terminaisons diméthylvinylsiloxyle, les copolymères diméthylsiloxane-méthylvinylsiloxane à terminaisons triméthylsiloxyle, les copolymères diméthylsiloxane-méthylphénylsiloxane-méthylvinylsiloxane à terminaisons triméthylsiloxyle, les méthyl(3,3,3-trifluoropropyl)-polysiloxane à terminaisons diméthylvinylsiloxyle, et les copolymères diméthylsiloxane-méthyl(3,3,3-trifluoropropyl)siloxane à terminaisons diméthylvinylsiloxyle.

En particulier, l'organopolysiloxane élastomère peut être obtenu par réaction de diméthylpolysiloxane à terminaisons diméthylvinylsiloxyle et de méthylhydrogénéopolysiloxane à terminaisons triméthylsiloxyle, en présence de catalyseur platine.

Avantageusement, la somme du nombre de groupements éthyléniques par molécule du composé (B) et du nombre d'atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium par molécule du composé (A) est d'au moins 5.

Il est avantageux que le composé (A) soit ajouté en une quantité telle que le rapport moléculaire entre la quantité totale d'atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium dans le composé (A) et la quantité totale de tous les groupements à insaturation éthylénique dans le composé (B) soit compris dans la gamme de 1,5/1 à 20/1.

Le composé (C) est le catalyseur de la réaction de réticulation, et est notamment l'acide chloroplatinique, les complexes acide chloroplatinique-oléfine, les complexes acide chloroplatinique-alkenylsiloxane, les complexes acide chloroplatinique-dicétone, le platine noir, et le platine sur support.

Le catalyseur (C) est de préférence ajouté de 0,1 à 1000 parts en poids, mieux de 1 à 100 parts en poids, en tant que métal platine propre pour 1000 parts en poids de la quantité totale des composés (A) et (B).

L'élastomère est avantageusement un élastomère non émulsionnant.

Le terme « *non émulsionnant* » définit des élastomères d'organopolysiloxane ne contenant pas de chaîne hydrophile, et en particulier ne contenant pas de motifs polyoxyalkylène (notamment polyoxyéthylène ou polyoxypropylène), ni de motif polyglycéryle. Ainsi, selon un mode particulier de l'invention, la composition comprend un élastomère d'organopolysiloxane dénué de motifs polyoxyalkylène et de motif polyglycéryle.

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

Les particules d'élastomères d'organopolysiloxane peuvent être véhiculées sous forme d'un gel constitué d'un organopolysiloxane élastomérique inclus dans au moins une huile hydrocarbonée et/ou une huile siliconée. Dans ces gels, les particules d'organopolysiloxanes sont souvent des particules non-sphériques.

Des élastomères non émulsionnants sont notamment décrits dans les brevets EP 242 219, EP 285 886, EP 765 656 et dans la demande JP-A-61-194009.

L'élastomère de silicone se présente généralement sous la forme d'un gel, d'une pâte ou d'une poudre mais avantageusement sous la forme d'un gel dans lequel l'élastomère de silicone est dispersé dans une huile siliconée linéaire (diméthicone) ou cyclique (ex : cyclopentasiloxane), avantageusement dans une huile siliconée linéaire.

Comme élastomères non émulsionnants, on peut plus particulièrement utiliser ceux vendus sous les dénominations « KSG-6® », « KSG-15® », « KSG-16® », « KSG-18® », « KSG-41® », « KSG-42® », « KSG-43® », « KSG-44® », par la société Shin Etsu, « DC9040® », « DC9041® », par la société Dow Corning, « SFE 839® » par la société General Electric.

Selon un mode particulier, on utilise un gel d'élastomère de silicone dispersé dans une huile siliconée choisie parmi une liste non exhaustive comprenant la cyclopentadiméthylsiloxane, les diméthicones, les diméthylsiloxanes, la méthyltriméthicone, phénylméthicone, phényldiméthicone, phényltriméthicone, et la cyclométhicone, de préférence une huile siliconée linéaire choisie parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ou diméthicones de viscosité à 25°C allant de 1 à 500 cst à 25 °C, éventuellement modifiées par des groupements aliphatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines.

On peut citer notamment les composés de nom INCI suivants :

- Diméthicone/Vinyl Diméthicone Crosspolymer, tels que «USG-105®» et «USG-107A®» de la société Shin Etsu ; «DC9506®» et «DC9701®» de la société Dow Corning,
- Diméthicone/Vinyl Diméthicone Crosspolymer (and) Diméthicone, tels que « KSG-6® » et « KSG-16® » de la société Shin Etsu ;
- Diméthicone/Vinyl Diméthicone Crosspolymer (and) Cyclopentasiloxane, tels que « KSG-15® » ;
- Cyclopentasiloxane (and) Diméthicone Crosspolymer, tels que «DC9040®», « DC9045® » et « DC5930® » de la société Dow Corning ;
- Diméthicone (and) Diméthicone Crosspolymer, tels que «DC9041®» de la société Dow Corning ;

- Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer, tels que «Dow Corning EL-9240® Silicone Elastomer Blend» de la société Dow Corning (mélange de polydiméthylsiloxane réticulé avec hexadiène/polydiméthylsiloxane (2 cSt)) ;
- C₄₋₂₄ Alkyl Dimethicone/DivinylDimethicone Crosspolymer, tels que NuLastic Silk MA® par la société Alzo.

Comme exemples d'élastomères de silicone dispersés dans une huile de silicone linéaire utilisables avantageusement selon l'invention, on peut citer notamment les références suivantes :

- Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (and) Dimethicone, tels que « KSG-6® » et « KSG-16® » de la société Shin Etsu ;
- Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer, tels que « DC9041® » de la société Dow Corning ; et
- Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer, tels que « Dow Corning EL-9240® silicone elastomer blend » de la société Dow Corning .

Les particules d'élastomères d'organopolysiloxane peuvent également être utilisées sous forme de poudre, on peut notamment citer les poudres vendues sous les dénominations « Dow Corning 9505 Powder », « Dow Corning 9506 Powder® » par la société Dow Corning, ces poudres ont pour nom INCI : dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer.

La poudre d'organopolysiloxane peut également être enrobée de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US 5,538,793. De telles poudres d'élastomères sont vendues sous les dénominations « KSP-100® », « KSP-101® », « KSP-102® », « KSP-103® », « KSP-104® », « KSP-105® » par la société Shin Etsu, et ont pour nom INCI : vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane Crosspolymer.

Comme exemples de poudres d'organopolysiloxane enrobées de résine silsesquioxane utilisables avantageusement selon l'invention, on peut citer notamment la référence « KSP-100® » de la société Shin Etsu.

A titre d'agent gélifiant lipophile préféré de type élastomère d'organopolysiloxane, on peut notamment mentionner les élastomères d'organopolysiloxane réticulé choisi parmi les Dimethicone Crosspolymer (nom INCI), Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer (nom INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nom INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nom INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (nom INCI), et en particulier les Dimethicone Crosspolymer (nom INCI).

L'élastomère d'organopolysiloxane peut être présent dans une composition de la présente invention à raison d'une teneur allant de 0,1 à 35% en poids en matière sèche notamment de 1 à 20% et plus particulièrement de 2 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

III. Polymères semi-cristallins

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère semi-cristallin. De préférence, le polymère semi-cristallin a une structure organique, et une température de fusion supérieure ou égale à 30°C.

5

Par « *polymère semi-cristallin* », on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable et une partie amorphe et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). La partie cristallisable est soit une chaîne latérale (ou chaîne pendante), soit une séquence dans le squelette.

10

Lorsque la partie cristallisable du polymère semi-cristallin est une séquence du squelette polymérique, cette séquence cristallisable est de nature chimique différente de celle des séquences amorphes; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc. Lorsque la partie cristallisable est une chaîne pendante au squelette, le polymère semi cristallin peut être un homopolymère ou un copolymère.

15

La température de fusion du polymère semi-cristallin est de préférence inférieure à 150°C.

20

La température de fusion du polymère semi-cristallin est de préférence supérieure ou égale à 30°C et inférieure à 100°C. De préférence encore, la température de fusion du polymère semi-cristallin est supérieure ou égale à 30°C et inférieure à 70°C.

25

Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention servant sont des solides à température ambiante (25 C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30°C. Les valeurs de point de fusion correspondent au point de fusion mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société Mettler, avec une montée en température de 5 ou 10 C par minute (Le point de fusion considéré est le point correspondant à la température du pic le plus endotherme du thermogramme).

30

35

Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention ont de préférence une température de fusion supérieure à la température du support kératinique destiné à recevoir ladite composition, en particulier la peau, les lèvres ou les sourcils.

40

Selon l'invention les polymères semi-cristallins sont avantageusement solubles dans la phase grasse, notamment à au moins 1% en poids, à une température supérieure à leur température de fusion. En dehors des chaînes ou séquences cristallisables, les séquences des polymères sont amorphes

45

Par « *chaîne ou séquence cristallisable* », on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement

d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère.

- 5 De préférence, le squelette polymérique des polymères semi-cristallins est soluble dans la phase grasse à une température supérieure à leur température de fusion.

De préférence, les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30% du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40%. Les polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables sont des homo- ou des co-polymères. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des copolymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantagusement sous forme aléatoire ou statistique.

De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique.

- 20 Selon un mode de réalisation préféré, le polymère semi-cristallin est choisi parmi :
- les homopolymères et copolymères comportant des motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s),
 - 25 - les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable,
 - les polycondensats de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique,
 - les copolymères d'éthylène et de propylène préparés par catalyse métallocène, et
 - 30 - les copolymères acrylates/silicone.

Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention peuvent être choisis en particulier parmi :

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, dont les monomères sont décrits dans EP 0 951 897,
- 35 - les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique,
- les copolymères d'éthylène et de propylène préparés par catalyse métallocène,
- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et
- 40 les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US 5,156,911, tels que les (C₁₀-C₃₀)alkyle polyacrylates correspondant aux Intelimer[®] de la société Landec décrits dans la brochure « Intelimer[®] polymers », Landec IP22[®] (Rev. 4-97) et par exemple le produit Intelimer[®] IPA 13-1[®] de la société Landec, qui est un
- 45 polyacrylate de stéaryle de poids moléculaire d'environ 145000 et dont la température de fusion est égale à 49°C,

- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s), tels que décrits dans le document WO 01/19333,

- les copolymères acrylates/silicone, tels que les copolymères d'acide acrylique et d'acrylate de stéaryle à greffons polydiméthylsiloxane, les copolymères de méthacrylate de stéaryle à greffons polydiméthylsiloxane, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate de stéaryle à greffons polydiméthylsiloxane, les copolymères de méthacrylate de méthyle, méthacrylate de butyle, d'acrylate d'éthyl-2-hexyle et de méthacrylate de stéaryle à greffons polydiméthylsiloxane.

On peut citer en particulier les copolymères commercialisés par la société SHIN-ETSU sous les dénominations KP-561® (nom CTFA : acrylates/diméthicone), KP-541® (nom CTFA : acrylates/diméthicone and Isopropyl alcohol), KP-545® (nom CTFA : acrylates/diméthicone and Cyclopentasiloxane),

- et leurs mélanges.

De préférence, la quantité de polymère(s) semi-cristallin(s), de préférence choisi parmi les polymères semi cristallins à chaînes latérales cristallisables représente de 0,1 à 30% en poids en matière sèche par rapport au poids total de la phase huileuse, par exemple de 0,5 à 25% en poids, mieux de 5 à 20%, ou encore de 5 à 12% en poids, par rapport au poids total de la phase huileuse.

IV. Esters de dextrine

La composition selon l'invention peut comprendre à titre de gélifiant lipophile au moins un ester de dextrine.

En particulier, la composition comprend de préférence au moins un ester de dextrine et d'acide gras, de préférence en C₁₂ à C₂₄, en particulier en C₁₄ à C₁₈, ou leurs mélanges.

De préférence, l'ester de dextrine est un ester de dextrine et d'acide gras en C₁₂-C₁₈, en particulier en C₁₄-C₁₈.

De préférence, l'ester de dextrine est choisi parmi le myristate de dextrine et/ou le palmitate de dextrine, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, l'ester de dextrine est le myristate de dextrine, tel que celui notamment commercialisé sous le nom de Rheopearl MKL-2® par la société Chiba Flour Milling.

Selon un mode de réalisation préféré, l'ester de dextrine est le palmitate de dextrine. Celui-ci peut par exemple être choisi parmi ceux commercialisés sous les dénominations Rheopearl TL® ou Rheopearl KL® ou Rheopearl® KL2 par la société Chiba Flour Milling.

De façon particulièrement préférée, la phase huileuse d'une composition selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 30 % en poids d'ester(s) de dextrine, de

préférence de 2 à 25 % et de préférence de 7,5 à 17% en poids, par rapport au poids total de la phase huileuse.

De façon particulièrement préférée, la composition selon l'invention comprend de 0,1 à 10% en poids de palmitate de dextrine, de préférence de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la phase huileuse. Le palmitate de dextrine peut notamment être celui commercialisé sous les dénominations Rheopearl TL[®] ou Rheopearl KL[®] ou Rheopearl[®] KL2 par la société Chiba Flour Milling.

V. Les polymères à liaison hydrogène

A titre représentatif des polymères à liaison hydrogène convenant à l'invention peuvent être tout particulièrement cités les polyamides et en particulier les polyamides hydrocarbonés et les polyamides siliconés.

Les polyamides

La phase huileuse d'une composition selon l'invention peut comprendre au moins un polyamide choisi parmi les polyamides hydrocarbonés, les polyamides siliconés, et leurs mélanges.

De façon préférée, la teneur totale en polyamide(s) varie de 0,1 à 30% en poids exprimé en matière sèche, de préférence de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la phase huileuse.

Par « *polyamide* », on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition amide, de préférence au moins 3 motifs de répétition amide et mieux encore 10 motifs de répétition amide.

a) Polyamide hydrocarboné

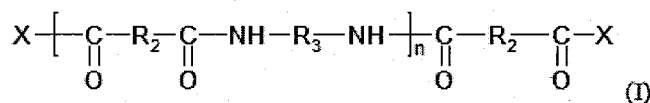
Par « *polyamide hydrocarboné* », on entend un polyamide formé essentiellement, voire constitué, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Il peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

Par « *chaîne fonctionnalisée* » au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes hydroxyle, éther, les esters, oxyalkylène ou polyoxyalkylène.

Avantageusement, ce polyamide de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100000 g/mol notamment allant de 1000 à 100000 g/mol, en particulier inférieure à 50 000 g/mol notamment allant de 1000 à 50 000 g/mol, et plus particulièrement allant de 1000 à 30000 g/mol, de préférence de 2000 à 20000 g/mol, et mieux de 2000 à 10000 g/mol.

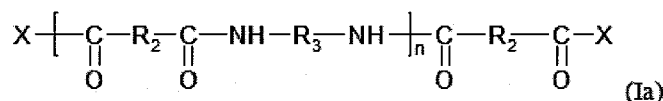
Ce polyamide, est non soluble dans l'eau, notamment à 25°C.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention le polyamide utilisé est un polyamide de formule (I) :



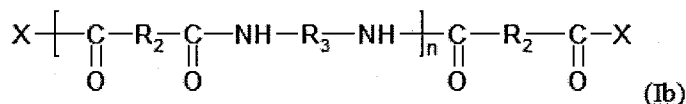
dans laquelle X représente un groupe $-\text{N}(\text{R}_1)_2$ ou un groupe $-\text{OR}_1$ dans lequel R_1 est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_8 à C_{22} , pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R_2 est un résidu de dimère diacide en C_{28} - C_{42} , R_3 est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5 ; et leurs mélanges.

Selon un mode particulier, le polyamide utilisé est un polyamide à terminaison amide de formule (Ia) :



dans laquelle X représente un groupe $-\text{N}(\text{R}_1)_2$ dans lequel R_1 est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_8 à C_{22} , pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R_2 est un résidu de dimère diacide en C_{28} - C_{42} , R_3 est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5 ; et leurs mélanges.

La phase huileuse d'une composition selon l'invention peut comprendre en outre, de façon additionnelle dans ce cas, au moins un polyamide additionnel de formule (Ib) :

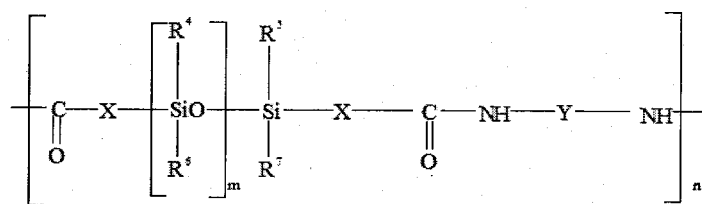


dans laquelle X représente un groupe $-\text{OR}_1$ dans lequel R_1 est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_8 à C_{22} , de préférence en C_{16} à C_{22} , pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R_2 est un résidu de dimère diacide en C_{28} - C_{42} , R_3 est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5, tels que les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100 ou encore Uniclear 80 V, Uniclear 100 V et Uniclear 100 VG, dont le nom INCI est « éthylènediamine/stéaryl dimère dilinoléate copolymère ».

b) Polyamide siliconé

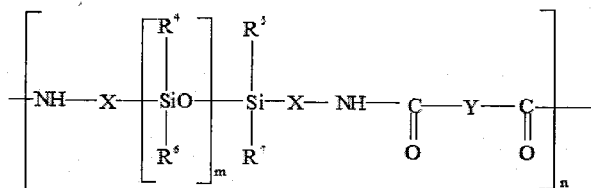
Les polyamides siliconés sont de préférence solides à la température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

Les polyamides siliconés peuvent préférentiellement être des polymères comprenant au moins un motif de formule (III) ou (IV) :



(III)

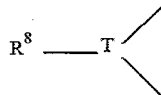
ou



(IV)

dans lesquelles :

- 5 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ et R^7 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
- les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C_1 à C_{40} , saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,
 - 10 les groupes aryles en C_6 à C_{10} , éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4 ,
 - les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,
 - les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{30} , pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote,
 - 15 - Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{50} , pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C_3 à C_8 , alkyle en C_1 à C_{40} , aryle en C_5 à C_{10} , phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C_1 à C_3 , hydroxyalkyle en C_1 à C_3 et amino alkyle en C_1 à C_6 , ou
 - 20
 - 25 Y représente un groupe répondant à la formule :



dans laquelle

- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_3 à C_{24} éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et
- 30

- R^8 représente un groupe alkyle en C_1 à C_{50} , linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

5 - n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200 et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.

10 Selon un mode particulier, le polyamide siliconé comprend au moins un motif de formule (III) où m va de 50 à 200, en particulier de 75 à 150, et de préférence de l'ordre de 100.

De préférence encore R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représentent indépendamment, un groupe alkyle en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$ ou isopropyle dans la formule (III).

15 A titre d'exemple de polymère siliconé utilisable, on peut citer un des polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 à 3 du document US 5,981,680.

20 On peut citer les composés commercialisés par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 (DP 100) et DC 2-8178 (DP 15) dont le nom INCI est « Nylon-611/diméthicone copolymères » c'est-à-dire des copolymères Nylon-611/diméthicone. Les polymères et/ou copolymères siliconés ont
25 avantageusement une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 45 à 190°C. De préférence, ils présentent une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C.

30 De façon préférée, la teneur totale en polyamide(s) et/ou polyamide(s) siliconé(s) varie de 0,5 à 25% en poids de matière sèche, en particulier de 2 à 20% en poids, de préférence de 2 à 12% en poids, par rapport au poids total de la phase huileuse.

35 Avantageusement, le polymère à liaison hydrogène est choisi parmi le copolymère éthylènediamine/stéaryl dimère dilinoléate et les copolymères Nylon-611/diméthicone.

40 Selon une variante avantageuse, une composition selon l'invention comprend un gélifiant lipophile choisi parmi les gélifiants particuliers, les élastomères d'organopolysiloxane, les polymères semi-cristallins, les esters de dextrine, les polymères à liaison hydrogène, et leurs mélanges, et en particulier au moins un élastomère d'organopolysiloxane.

SYSTEME GELIFIANT(S) HYDROPHILE(S)/GELIFIANT(S) LIPOPHILE(S)

A titre préférés des gélifiants hydrophiles polymériques synthétiques, on peut plus particulièrement citer les polymères d'acide 2- acrylamido 2 méthylpropane sulfonique comme par exemple l'AMPS®, tel que le polymère d'acide 2- acrylamido 2-méthylpropane sulfonate d'ammonium vendu sous le nom commercial Hostacerin AMPS® par la société Clariant, et les copolymères d'acide 2- acrylamido 2 méthylpropane sulfonique et en particulier les copolymères d'AMPS® et d'hydroxyéthyl acrylate, comme par exemple le copolymère AMPS®/hydroxyéthyl acrylate tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel NS® par la société Seppic (nom CTFA : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyl Diméthyltaurate Copolymer (And) Squalane (And) Polysorbate 60 ou comme le produit commercialisé sous le nom Copolymère Acrylamido-2-Méthyl Propane Sulfonate de Sodium/Hydroxyéthylacrylate comme le produit commercial Sepinov EMT 10® (nom INCI : Hydroxyéthyl Acrylate/Sodium Acryloyldiméthyl Taurate Copolymer).

A titre préférés des gélifiants lipophiles, on peut citer les élastomères d'organopolysiloxane, de préférence choisis parmi des Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI), Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (Nom INCI), et en particulier les Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI) et les Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer (Nom INCI).

Selon un mode préféré, à titre préférés des gélifiants lipophiles, on peut plus particulièrement citer les gels d'élastomère de silicone dispersé dans une huile siliconée et/ou les poudres d'élastomère d'organopolysiloxane enrobée de résine silsesquioxane.

Ainsi, selon un mode particulier, on utilise un gel d'élastomère de silicone dispersé dans une huile siliconée choisie parmi une liste non exhaustive comprenant la cyclopentadiméthylsiloxane, les dimethicones, les dimethylsiloxanes, la methyl trimethicone, phenylmethicone, phenyldimethicone, phenyltrimethicone, et la cyclomethicone, de préférence une huile siliconée linéaire choisie parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ou dimethicones de viscosité à 25 C allant de 1 à 500 cst à 25 C, notamment les références suivantes :

- Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (and) Dimethicone, tels que « KSG-6® » et « KSG-16® » de la société Shin Etsu;
- Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer, tels que « DC9041® » de la société Dow Corning ; et

Selon un mode particulièrement préféré, la composition selon l'invention comprend à titre de gélifiant lipophile au moins un élastomère de silicone réticulé de nom INCI « dimethicone (and) dimethicone crosspolymer », avec de préférence une dimethicone de viscosité allant de 1 à 100 cst, en particulier de 1 à 10 cst à 25 C, tel que le mélange de Polydiméthylsiloxane par Hexadiène/Polydiméthyl

Siloxane (5cst) commercialisé sous la dénomination DC 9041 Dow Corning® et le mélange de Polydiméthylsiloxane par Hexadiène/Polydiméthyl Siloxane (2cst) commercialisé sous la dénomination «Dow Corning EL-9240® silicone elastomer blend» de Dow Corning.

5

Selon un autre mode particulièrement préféré, la composition selon l'invention comprend au moins une poudre d'élastomère d'organopolysiloxane enrobée de résine silsesquioxane, de nom INCI : vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane Crosspolymer, tel que la référence «KSP-100®» vendue par la société Shin Etsu.

10

A titre illustratif et non limitatif des systèmes gélifiant(s) hydrophile(s)/gélifiant(s) lipophile(s) convenant tout particulièrement à l'invention peuvent notamment être cités le système polymère(s) ou copolymère(s) d'acide 2- acrylamido 2 méthylpropane sulfonique/élastomère(s) d'organopolysiloxane.

15

Ainsi, une composition selon l'invention peut comprendre avantageusement comme systèmes gélifiant(s) hydrophile(s)/gélifiant(s) lipophile(s) un système polymère d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique/élastomère(s) d'organopolysiloxane ou copolymère d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate/élastomère(s) d'organopolysiloxane.

20

De préférence, une composition selon l'invention peut comprendre comme système gélifiant(s) hydrophile(s)/gélifiant(s) lipophile(s) un système copolymère d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate/poudre d'élastomère d'organopolysiloxane.

25

PHASE AQUEUSE

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

30

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

35

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

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

40

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente dans la composition en une teneur allant de 5 à 95%, mieux de 30 à 80%

45

en poids, de préférence de 40 à 75% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

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

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

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

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

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

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

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

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

35 Selon un autre mode particulier, la composition de l'invention peut comprendre au moins du glycérol.

PHASE HUILEUSE

40 La composition selon l'invention comprend une phase huileuse comprenant au moins une huile polaire.

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

Par « *huile polaire* » on entend toute huile ayant des paramètres de solubilité selon l'espace de solubilité de HANSEN tels que $13 < \delta_d < 22$.

La définition des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de Hansen sont décrits dans l'article de C. M. Hansen : « *The three dimensionnal solubility parameters* » J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

5 Selon cet espace de Hansen :

- δ_D caractérise les forces de dispersion de London issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;

10 - δ_p caractérise les forces d'interactions de Debye entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de Keesom entre dipôles induits et dipôles permanents ;

- δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

- δ_a est déterminé par l'équation : $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$.

Les paramètres δ_p , δ_h , δ_D et δ_a sont exprimés en $(J/cm^3)^{1/2}$.

15 Les paramètres de solubilité sont calculés avec le logiciel HSPiP v4.1.

Plus préférentiellement, l'huile ou les huiles polaires conformes à l'invention seront caractérisées également par un $1 < \delta_a < 10$.

20 L'huile ou les huiles polaires conformes à l'invention peuvent être d'origine végétale, minérale ou synthétique.

Elles peuvent choisies parmi les des huiles hydrocarbonées, siliconées, et leurs mélanges.

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

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

Ces mêmes huiles pourront être volatiles ou non volatiles.

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

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

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

A) Huiles hydrocarbonées polaires

Parmi les huiles polaires hydrocarbonées pouvant être utilisées dans la phase huileuse des compositions de l'invention, on peut citer :

- les esters de phytostéaryle, tels que l'oléate de phytostéaryle, l'isostéarate de phytostéaryle et le glutamate de lauroyl/octyldodécyle/phytostéaryle (AJINOMOTO, ELDEW PS203®),

- les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C₄ à C₃₆, et notamment de C₁₈ à C₃₆, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles peuvent notamment être des triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame (820,6 g/mol), de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; l'huile de karité ; ou encore des triglycérides d'acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel;

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone tel que le dicaprylyl éther,

- les esters hydrocarbonés de formule RCOOR' dans laquelle RCOO représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, tel que l'octanoate de cétoestéaryle, les esters de l'alcool isopropylique, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'adipate de diisopropyle, les heptanoates, et notamment l'heptanoate d'isostéaryle, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le 4-diheptanoate et le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diétyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, les benzoates d'alcools en C₁₂ à C₁₅, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-dodécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, l'érucate d'oléyle; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébaccate de diisopropyle, isocétyl stéarate, isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhéate, le myristyl myristate ;

- les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 0 853 634, tels qu'en particulier de l'acide dilinoléique et du 1,4-butanediol. On peut notamment citer à ce titre le polymère commercialisé par Biosynthis sous la dénomination Viscoplast 14436H® (nom INCI : dilinoleic acid/butanediol

copolymer), ou encore les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailuscent ISDA®,

- les esters de polyols et les esters du pentaérythritol, comme le tétrahydroxystéarate/tétraisostéarate de dipentaérythritol,

5 - les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;

- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis ; et

10 - les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que le copolymère vinylpyrrolidone/1-héxadécène, ANTARON V-216® commercialisé ou fabriqué par la société ISP ,

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle, les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 ;

15 - les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate , le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅, le 2-phenyl ethyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate,

- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈ tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisoarachidyle, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le triisostéarate de glycéryle, le tri décyl-2
20 tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de pentaérythrityle, le tétraisostéarate de polyglycéryle-2 ou encore le tétradécyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle,

- les esters et polyesters de dimère diol et d'acide mono- ou dicarboxylique, tels que les esters de dimère diol et d'acide gras et les esters de dimère diols et de
25 dimère diacide carboxylique, tels que les Lusplan DD-DA5® et Lusplan DD-DA7® commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande US 2004-175338, dont le contenu est incorporé dans la présente demande par référence

- et leurs mélanges.

30

Selon un mode particulier, l'huile hydrocarbonée non volatile peut être choisie parmi les filtres UV organiques lipophiles liquides.

Par « filtre organique lipophile liquide », on entend toute molécule chimique
35 organique capable d'absorber au moins les rayonnements UV dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 280 et 400nm ; ladite molécule étant sous forme liquide à température ambiante (20 – 25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) et susceptible d'être miscible dans une phase huileuse.

40 Les filtres UV liquides organiques utilisables selon l'invention, peuvent être choisis parmi

- les composés β,β -diphénylacrylate lipophiles liquides

- les composés salicylates lipophiles liquides

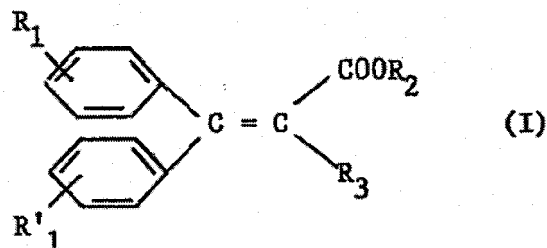
- les composés cinnamates lipophiles liquides

45

- et leurs mélanges.

i) Composés β,β -diphénylacrylate

- 5 Parmi les filtres UVB lipophiles liquides organiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés β,β -diphénylacrylate ou α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'alkyle lipophiles liquides de formule (I) suivante :



où R_1 à R_3 peuvent prendre les significations suivantes :

- R_1 et R'_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1 - C_8 à chaîne droite ou ramifiée ou un radical alkyle en C_1 - C_4 à chaîne droite ou ramifiée,
 - R_1 et R'_1 étant en position para méta;
 - R_2 représente un radical alkyle en C_1 - C_{12} à chaîne droite ou ramifiée;
 - 15 - R_3 représente un atome d'hydrogène ou le radical CN.
- 20 Parmi les radicaux alcoxy en C_1 - C_8 à chaîne droite ou ramifiée, on peut citer par exemple les radicaux méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, tert-butoxy, n-amyoxy, isoamyoxy, néopentyloxy, n-hexyloxy, n-heptyloxy, n-octyloxy et 2-éthylhexyloxy.

Parmi les radicaux alkyle en C_1 - C_4 à chaîne droite ou ramifiée, on peut citer plus particulièrement les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert.-butyle. Pour les radicaux alkyle en C_1 - C_{12} , on peut citer à titre d'exemple, en plus de ceux mentionnés ci-dessus, les radicaux n-amyle, isoamyle,

30 néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, décyle et lauryle.

Parmi les composés de formule générale (I), on préfère plus particulièrement les composés suivants :

- le α -cyano- β,β -diphénylacrylate de 2-éthyl hexyl ou Octocrylène, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539® » par BASF.
- le α -cyano- β,β -diphénylacrylate d' éthyle comme l'Étocrylène vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35® » par BASF,
- le β,β -diphénylacrylate de 2-éthyl hexyle,
- 35 - le β,β -di(4'-methoxyphenyl)acrylate d'éthyle.

Parmi les composés de formule générale (I), on préfère encore plus particulièrement le composé 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthyl hexyle ou Octocrylène

40

ii) Composés salicylates

Parmi les composés salicylates lipophiles liquides utilisables selon l'invention, on peut citer :

- 5 - l'Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS® » par Rona/EM Industries,
- l'Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS® » par Symrise.

iii) Composés cinnamates

- 10 Parmi les composés cinnammates lipophiles liquides utilisables selon l'invention, on peut citer :

- l'Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial PARSOL MCX® par DSM Nutritional Products,
- l'Isopropyl Methoxycinnamate,
- 15 - l'Isoamyl Methoxycinnamate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN E 1000 par Symrise®,

Parmi les filtres lipophiles liquides selon l'invention, on utilisera plus particulièrement le composé Ethylhexyl Methoxycinnamate.

- 20 De manière préférentielle, l'huile hydrocarbonée polaire sera l'Ethylhexyl Methoxycinnamate.

B) Huiles siliconées polaires

- 25 Les huiles siliconées polaires pouvant être utilisées dans la phase huileuse des compositions de l'invention peuvent être choisies parmi certaines huiles siliconées non-phénylées, les huiles siliconées phénylées, et leurs mélanges.

- 30 On entend par silicone phénylée (également appelée huile siliconée phénylée), un organopolysiloxane substitué par au moins un groupe phényle.

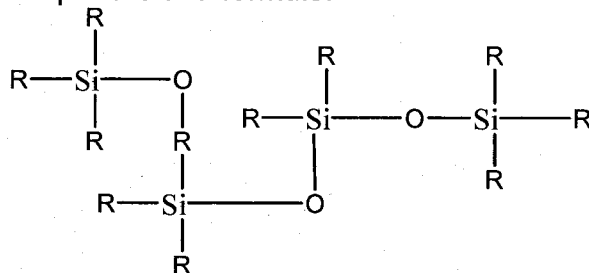
a) Huiles siliconées non-phénylées

- 35 Parmi les huiles siliconées non-phénylées polaires pouvant être utilisées dans la phase huileuse des compositions de l'invention, on peut citer
- les huiles volatiles siliconées cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 4 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10
- 40 atomes de carbone, telle que l'hexamethylcyclotrisiloxane, l'octamethylcyclotetrasiloxane, le decamethylcyclopentasiloxane et le dodecamethylcyclohexasiloxane (cyclohexasiloxane) ;
- les polydimethylsiloxanes comprenant des groupes aliphatiques, en particulier alkyle, ou alcoxy, qui sont pendants et/ou à la fin de la chaîne silicone ; ces
- 45 groupes comprenant chacun de 6 à 24 atomes de carbone comme le caprylyl methicone tel que le produit commercial DOW CORNING FZ-3196® par la société DOW CORNING.

b) Huiles siliconées phénylées

L'huile siliconée phénylée peut être choisie parmi les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, le triméthyl pentaphényl trisiloxane, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

L'huile siliconée peut répondre à la formule:



- 10 dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un méthyle ou un phényle. De préférence dans cette formule, l'huile siliconée comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre, au moins cinq ou au moins six.

- 15 Selon un autre mode de mise en oeuvre, l'huile siliconée répond à la formule

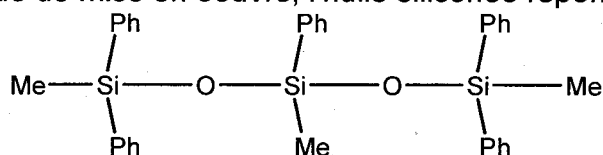


- 20 dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un méthyle ou un phényle. De préférence dans cette formule, ledit organopolysiloxane comprend au moins trois groupes phenyls, par exemple au moins quatre ou au moins cinq.

Des mélanges des organopolysiloxanes phénylés décrits précédemment peuvent être utilisés.

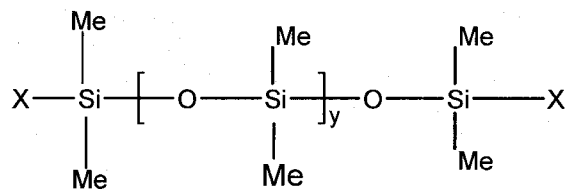
- 25 On peut citer par exemples des mélanges d'organopolysiloxane triphénylé, tétra- ou penta-phénylé.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, l'huile siliconée répond à la formule



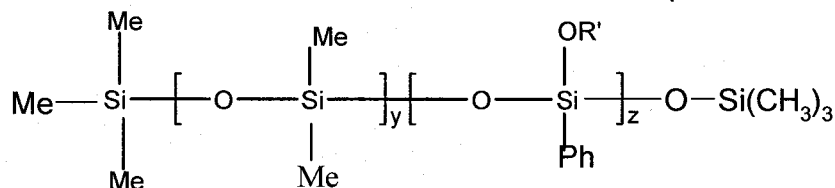
- 30 dans laquelle Me représente méthyle, Ph représente phényle. Une telle silicone phénylée est notamment fabriquée par Dow Corning sous la référence Dow Corning 555 Cosmetic Fluid® (nom INCI : triméthyl pentaphényl trisiloxane). La référence Dow Corning 554 Cosmetic Fluid® peut aussi être utilisée.

- 35 Selon un autre mode de mise en oeuvre, l'huile siliconée répond à la formule



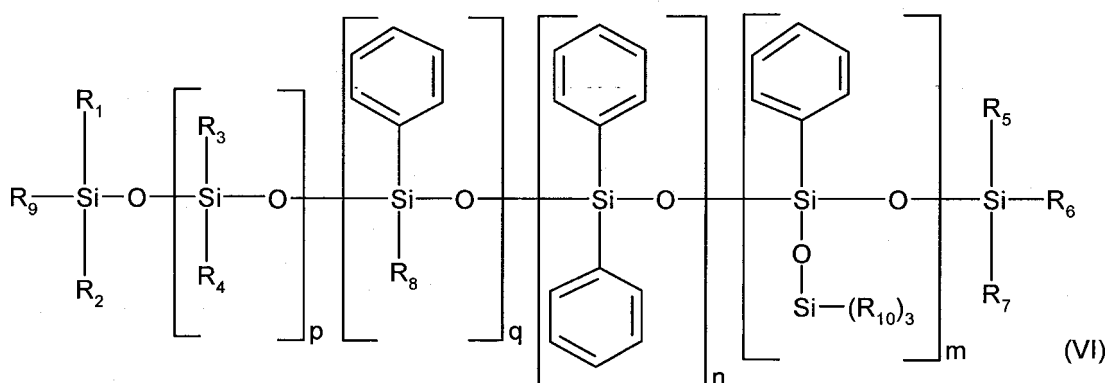
dans laquelle Me représente méthyle, y est compris entre 1 et 1 000, et X représente $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph})$.

- 5 Selon un autre mode de mise en oeuvre, l'huile siliconée répond à la formule



dans laquelle $-\text{OR}'$ représente $-\text{O}-\text{SiMe}_3$, y est compris entre 1 et 1 000 et z est compris entre 1 et 1 000.

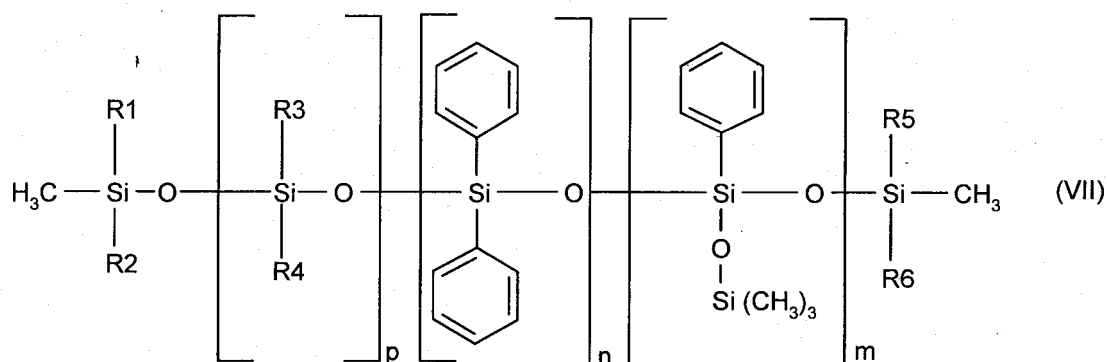
- 10 L'huile siliconée phénylée peut être choisie parmi les silicones phénylées de formule (VI) suivante :



dans laquelle

- 15 - R_1 à R_{10} , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en C_1 - C_{30} ,
 - m, n, p et q sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 900, sous réserve que la somme ' $m+n+q$ ' est différente de 0.
- 20 De préférence, la somme ' $m+n+q$ ' est comprise entre 1 et 100. De préférence, la somme ' $m+n+p+q$ ' est comprise entre 1 et 900, encore mieux entre 1 et 800. De préférence, q est égal à 0.

- 25 L'huile siliconée phénylée peut être choisie parmi les silicones phénylées de formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- R_1 à R_6 , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires cycliques ou ramifiés, en C_1 - C_{30} ,
- m , n et p sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 100, sous réserve que la somme ' $n + m$ ' est comprise entre 1 et 100.

De préférence, R_1 à R_6 , indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{30} , notamment en C_1 - C_{12} , et en particulier un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

Notamment, R_1 à R_6 peuvent être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

De préférence, on peut avoir $m=1$ ou 2 ou 3, et/ou $n=0$ et/ou $p=0$ ou 1., dans la formule (VII).

On peut utiliser une huile siliconée phénylée de formule (VI) ayant une viscosité à 25°C comprise entre 5 et $1500 \text{ mm}^2/\text{s}$ (soit 5 à 1500 cst), de préférence ayant une viscosité comprise entre 5 et $1000 \text{ mm}^2/\text{s}$ (soit 5 à 1000 cst).

Comme huile siliconée phénylée de formule (VII), on peut utiliser notamment les phényltriméthicones telles que la DC556 de Dow Corning (22,5 cst), l'huile Silbione 70663V30 de Rhône Poulenc (28 cst), ou les diphenyldiméthicones telles que les huiles Belsil, notamment Belsil PDM1000® (1000 cst), Belsil PDM 200® (200 cst) et Belsil PDM 20 (20 cst) de Wacker. Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25°C .

De manière préférentielle, l'huile polaire sera choisie parmi Ethylhexyl Methoxycinnamate, le dodecamethylcyclohexasiloxane, le caprylilméthicone, et leurs mélanges.

L'huile ou les huiles polaires sont de préférence, présentes dans la composition dans des concentrations allant de 0,5 à 60% en poids, plus préférentiellement de 2 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

L'huile ou les huiles polaires sont de préférence, présentes dans la composition dans des concentrations allant de 2 à 95 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 80% en poids par rapport au poids total de la phase huileuse.

5 Huiles additionnelles

La phase huileuse des compositions de l'invention pourra contenir en plus une ou plusieurs huiles additionnelles, volatiles ou non volatiles qui ne satisfont pas aux conditions de paramètres de solubilité selon l'espace de solubilité de HANSEN tels que $13 < \delta_d < 22$. Lesdites huiles polaires additionnelles sont de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées ou siliconées, volatiles ou non volatiles.

Selon une forme particulière de l'invention, la phase huileuse comporte en plus au moins une huile hydrocarbonée volatile additionnelle.

Parmi les huiles hydrocarbonées volatiles additionnelles, on peut citer

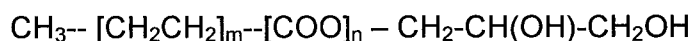
- les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C_8-C_{16} , l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls. .

- les alcanes linéaires volatils comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier de 10 à 15 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes de carbone, par exemple tels que le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97® et PARAFOL 14-97®, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO 2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges.

Parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles additionnelles, on peut citer les huiles hydrocarbonées comme le squalène, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés tels que les huiles de paraffine, de vaseline et de naphthalène, le polyisobutène hydrogéné ou partiellement hydrogéné, l'isoeicosane, le squalane, les copolymères décène/butène, les copolymères polybutène/polyisobutène notamment l'Indopol L-14, les polydécènes tel que le PURESYN 10®, et leurs mélanges;

Composé de formule (1) :

Les compositions conformes à la présente invention comprennent au moins un composé glycol de formule (1) suivante



(1)

dans laquelle

- m étant compris entre 2 et 4
- n étant égal à 0 ou 1.

Parmi les composés de formule (1) préférentiels, on peut citer

- le caprylyl glycol de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ($m = 2$ et $n = 0$) tel que les produits commerciaux vendus sous les noms commerciaux

Botanistat CG® (Botanigenics, Inc)

5 Dermosoft Octiol® (Dr. Straetmans)

Hydrolite-8 109169® (Symrise)

199602 Hydrolite CG® (Symrise)

Jeecide CAP® (Jeen International Corporation)

Lexgard O (Inolex Inc.)

10 OriStar CPG® (Orient Stars LLC)

ParaPure® (Paradigm Science, Inc ;

- le glyceryl caprylate de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ($m = 3$, $n = 1$) comme les produits commerciaux vendus sous les noms commerciaux :

15 AEC Glyceryl Caprylate (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.)

Capmul 708G (Abitec Corporation)

CremerCOOR GC 8 (Cremer Oleo)

Dermosoft GMCY (Dr. Straetmans)

Dub 8G (Stearinerie Dubois Fils)

20 Imwitor 308 (Cremer Oleo)

Imwitor 988 (Cremer Oleo)

Lexgard GMCY (Inolex Inc.)

OriStar GCC (Orient Stars LLC)

Sunsoft 707 (Taiyo Kagaku Company, Ltd.)

25 Sunsoft 700 P-2 (Taiyo Kagaku Company, Ltd.)

- le glyceryl caprate de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ($m = 4$ et $n = 1$) comme les produits commerciaux vendus sous les noms commerciaux :

AEC Glyceryl Caprate (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.)

30 Capmul MCM C-10® (Abitec Corporation)

Dermosoft GMC® (Dr. Straetmans)

Lexgard GMC® (Inolex Inc.)

Sunsoft 760® (Taiyo Kagaku Company, Ltd.)

35 - et leurs mélanges.

On peut également citer les mélanges Glyceryl Caprylate/Caprate comme les produits commerciaux vendus sous les noms commerciaux :

AEC Glyceryl Caprylate/Caprate® (A & E Connock (Perfumery & Cosmetics) Ltd.)

40 CremerCOOR GC810® (Cremer Oleo)

Dub 810 G® (Stearinerie Dubois Fils)

On utilisera plus particulièrement le caprylyl glycol, le glyceryl caprylate, et leurs mélanges.

45

Le ou les composés de formule (1) sont présents dans les compositions de l'invention, de préférence, dans des concentrations allant de 0,1 à 5% en poids, et

plus préférentiellement de 0,2 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

PIGMENTS ENROBES HYDROPHOBES

5

On entend par « *pigments* » des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans un milieu aqueux, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le film résultant. Ces pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques.

10

Par « pigment enrobé hydrophobe », on entend tout pigment enrobé par au moins un composé lipophile ou hydrophobe.

15

Par « composé lipophile », on entend par tout composé soluble ou dispersible dans une phase huileuse.

Par « composé hydrophobe », on entend par tout composé insoluble dans l'eau.

20

Selon un mode de réalisation particulier, les pigments modifiés hydrophobes utilisés selon l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux.

25

Par « *pigment minéral* », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, le dioxyde de titane, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium et la poudre de cuivre. Les pigments minéraux suivants peuvent aussi être utilisés : Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , ZrO_2 en mélange avec TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 , ZnS .

30

La taille particulière du pigment enrobé est strictement supérieure à 100 nm.

35

Au sens de l'invention, par "taille" d'une particule, on entend son D50. Le D50, ou taille moyenne en volume, correspond à la taille de particule définie de sorte que 50% en volume des particules ont une taille inférieure à D50.

40

La taille moyenne en volume peut être appréciée par diffraction de la lumière à l'aide d'un granulomètre laser MasterSizer de Malvern, lesdites particules à évaluer étant dispersées dans un milieu liquide tel que par exemple le néopentanoate d'octyldodécyle.

45

Selon un mode de réalisation, la taille des particules de pigments selon l'invention va de 100 nm à 25µm, de préférence de 200 nm à 10µm

Dans le cadre de la présente invention, les pigments minéraux modifiés hydrophobes sont plus particulièrement des pigments modifiés hydrophobes d'oxyde de fer et/ou de dioxyde de titane.

Il peut également s'agir de nacres et/ou de particules à reflets métalliques.

Par « *nacres* », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées, et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés, tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert avec de l'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.

Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

De manière avantageuse, les nacres conformes à l'invention sont les micas recouverts de dioxyde de titane ou d'oxyde de fer ainsi que l'oxychlorure de bismuth.

Par « *particules à reflet métallique* », au sens de la présente invention, on entend tout composé dont la nature, la taille, la structure et l'état de surface lui permet de réfléchir la lumière incidente notamment de façon non iridescente.

Les particules à reflet métallique utilisables dans l'invention sont en particulier choisies parmi :

- les particules d'au moins un métal et/ou d'au moins un dérivé métallique ;
- les particules comportant un substrat, organique ou minéral, monomatériau ou multimatériaux, recouvert au moins partiellement par au moins une couche à reflet métallique comprenant au moins un métal et/ou au moins un dérivé métallique ; et
- les mélanges desdites particules.

Parmi les métaux pouvant être présents dans lesdites particules, on peut citer par exemple Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se et leurs mélanges ou alliages. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr, et leurs mélanges ou alliages (par exemple les bronzes et les laitons) sont des métaux préférés.

Par « *dérivés métalliques* », on désigne des composés dérivés de métaux notamment des oxydes, des fluorures, des chlorures et des sulfures.

Enrobage du pigment

La composition selon l'invention comprend avantageusement au moins un pigment enrobé par au moins un composé lipophile ou hydrophobe.

5 L'enrobage peut aussi comprendre au moins un composé additionnel non lipophile.

10 Au sens de l'invention, « l'enrobage » d'un pigment selon l'invention désigne de manière générale le traitement en surface total ou partiel du pigment par un agent de surface, absorbé, adsorbé ou greffé sur ledit pigment.

15 Les pigments traités en surface peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique bien connues de l'homme de l'art. On peut également utiliser des produits commerciaux.

20 L'agent de surface peut être absorbé, adsorbé ou greffé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique et création d'une liaison covalente.

25 Selon une variante, le traitement de surface consiste en un enrobage des pigments.

L'enrobage peut représenter de 0,1 à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 à 5 % en poids, du poids total du pigment enrobé.

30 L'enrobage peut être réalisé par exemple par adsorption d'un agent de surface liquide à la surface des particules solides par simple mélange sous agitation des particules et dudit agent de surface, éventuellement à chaud, préalablement à l'incorporation des particules dans les autres ingrédients de la composition de maquillage ou de soin.

35 L'enrobage peut être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des particules solides de pigment et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les particules. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4,578,266.

40 Le traitement de surface chimique peut consister à diluer l'agent de surface dans un solvant volatil, à disperser les pigments dans ce mélange, puis à évaporer lentement le solvant volatil, de manière à ce que l'agent de surface se dépose à la surface des pigments.

40 Agent de traitement lipophile ou hydrophobe

45 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pigments peuvent être enrobés selon l'invention par au moins un composé choisi parmi les agents de surface siliconés ; les agents de surface fluorés ; les agents de surface fluoro-siliconés ; les savons métalliques ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine et ses dérivés ; le trisostéaryle titanate d'isopropyle ; le sébaçate d'isostéaryle ; les cires naturelles végétales ou animales ; les cires synthétiques polaires ; les esters gras ; les phospholipides ; et leurs mélanges.

Agent de surface siliconé

5 Selon un mode de réalisation particulier, les pigments peuvent être traités en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature siliconée.

Les agents de surface siliconés peuvent être choisis parmi les organopolysiloxanes, les dérivés de silanes, les copolymères silicone-acrylate, les résines de silicone, et leurs mélanges.

10 Par « *composé organopolysiloxane* », on entend un composé ayant une structure comprenant une alternance d'atomes de silicone et d'atomes d'oxygène et comprenant des radicaux organiques liés aux atomes de silicium.

i) Organopolysiloxane non élastomère

15 On peut notamment citer comme organopolysiloxanes non élastomères, les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylhydrogénosiloxanes et les polyalcoxydiméthylsiloxanes.

20 Le groupe alcoxy peut être représenté par le radical R-O- tel que R représente méthyl, éthyl, propyl, butyl ou octyl, des radicaux 2-phényléthyl, 2-phénylpropyl ou 3,3,3-trifluoropropyl, des radicaux aryles tels que phényl, tolyl, xylyl, ou des radicaux aryles substitués tels que le phényléthyl.

25 Une méthode permettant de traiter en surface des pigments par un polyméthylhydrogénosiloxane consiste à disperser les pigments dans un solvant organique, puis à ajouter le composé siliconé. En chauffant le mélange, des liaisons covalentes se créent entre le composé siliconé et la surface du pigment.

30 Selon un mode préféré de réalisation, l'agent de surface siliconé peut être un organopolysiloxane non élastomère, notamment choisi parmi les polydiméthylsiloxanes.

35 Selon une forme particulière, on peut utiliser le TRIETHOXYSILYLETHYL POLYDIMETHYLSILOXYETHYL DIMETHICONE comme le produit commercial vendu sous le nom KF9908® de Shin Etsu.

ii) Alkylsilanes et alcoxysilanes

40 Des silanes à fonctionnalité alcoxy sont notamment décrits par Witucki dans « *A silane primer, Chemistry and applications of alkoxy silanes, Journal of Coatings technology, 65, 822, pages 57-60, 1993* ».

45 Des alcoxysilanes tels que les alkyltriéthoxysilanes et les alkyltriméthoxysilanes commercialisés sous les références Silquest A-137 (OSI Specialities) et Prosil 9202 (PCR) peuvent être utilisés pour l'enrobage des pigments.

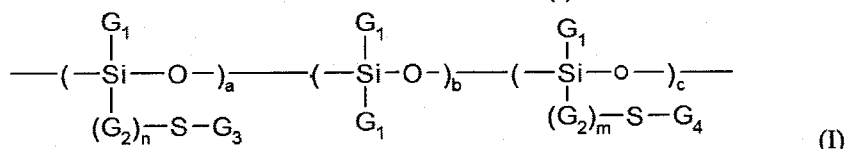
L'utilisation des alkylpolysiloxanes ayant un groupe terminal réactif tel qu'alcoxy, hydroxy, halogène, amino ou imino sont décrits dans la demande JP H07-196946. Ils conviennent également pour le traitement des pigments.

5

iii) Polymères de silicone-acrylate

10 Des polymères de silicone-acrylique greffés ayant un squelette siliconé tels que décrits dans les brevets US 5,725,882, US 5,209,924, US 4,972,037, US 4,981,903, US 4,981,902, US 5,468,477, et dans les brevets US 5,219,560 et EP 0 388 582, peuvent être utilisés.

15 D'autres polymères silicone-acrylate peuvent être des polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



dans lequel les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ou encore un radical phényle ; les radicaux G_2 ,
 20 identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; G_3 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un
 25 nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50, sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- 30 - les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en $\text{C}_1\text{-C}_3$, de préférence un radical propylène ;
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de
 35 préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle($\text{C}_1\text{-C}_{10}$), de préférence du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

40

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

45

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

iv) Résines de silicone

10 L'agent de surface siliconé peut être choisi parmi les résines de silicone.

Par « résine », on entend une structure tridimensionnelle.

Les résines de silicones peuvent être solubles ou gonflables dans les huiles de silicone. Ces résines sont des polymères de polyorganosiloxanes réticulés.

15 La nomenclature des résines de silicone est connue sous le nom de « MDTQ », la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomères siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres « MDTQ » caractérisant un type d'unité.

20 La lettre M représente l'unité monofonctionnelle de formule $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

25 La lettre D signifie une unité difonctionnelle $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène.

La lettre T représente une unité trifonctionnelle de formule $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$.

30 Dans les motifs M, D, T définis précédemment, au moins un des groupes méthyles peut être substitués par un groupe R différent du groupe méthyle tel qu'un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényl ou bien encore un groupe hydroxyle.

35 Enfin, la lettre Q signifie une unité tétra fonctionnelle $\text{SiO}_{4/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'hydrogène eux mêmes liés au reste du polymère.

40 Divers résines de propriétés différentes peuvent être obtenues à partir de ces différentes unités, les propriétés des ces polymères variant en fonction du type de monomères (ou unités), du type et du nombre de radicaux substitués, de la longueur de la chaîne polymérique, du degré de ramification et de la taille des chaînes pendantes.

A titre d'exemple de ces résines silicones, on peut citer :

45 - les siloxysilicates qui peuvent être des triméthylsiloxysilicate de formule $[(\text{CH}_3)_3\text{XSiXO}]_x\text{X}(\text{SiO}_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80 ;

- les polysilsquioxanes de formule $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_x$ (unités T) dans laquelle x est supérieur à 100 et dont au moins un des radicaux méthyle peut être substitué par un groupement R tel que défini plus haut ;
- les polyméthylsilsquioxanes qui sont des polysilsquioxanes dans lesquels aucun des radicaux méthyles n'est substitué par un autre groupement. De tels polyméthylsilsquioxanes sont décrits dans le document US 5,246,694.

A titre d'exemples de résines polyméthylsilsquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisées :

- par la société Wacker sous la référence Resin MK® tels que la Belsil PMS MK®: polymère comprenant des unités répétitives $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1 % en poids d'unités $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (unités D) et présentant un poids moléculaire moyen d'environ 10 000 ;
- par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L® qui sont composé d'unités T de formule $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ et ont des groupes terminaux Si-OH (silanol), sous la référence KR-242A qui comprennent 98 % d'unités T et 2 % d'unités diméthyle D et ont des groupes terminaux Si-OH ou encore sous la référence KR-251 comprenant 88 % d'unités T et 12 % d'unités diméthyl D et ont des groupes terminaux Si-OH.

Comme résines siloxysilicates, on peut citer les résines triméthylsiloxysilicate (TMS) éventuellement sous forme de poudres. De telles résines sont commercialisées sous les références SR1000®, E 1170-002® ou SS 4230®, par la société GENERAL ELECTRIC ou sous les références TMS 803®, WACKER 803® et 804® par la société WACKER SILICONE CORPORATION.

On peut encore citer les résines triméthylsiloxysilicate commercialisées dans un solvant tel que la cyclométhicone, vendues sous la dénomination « KF-7312J® » par la société Shin-Etsu, « DC 749® », « DC 593® » par la société Dow Corning.

A titre d'exemple de références commerciales de pigments traités avec un composé siliconé, on peut citer :

- l'oxyde de fer rouge/diméthicone vendu sous la référence SA-C 338075-10® par la société Miyoshi Kasei ; et

Agent de surface fluoré

Les pigments peuvent être traités en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature fluorée.

Les agents de surface fluorés peuvent être choisis parmi les phosphates de perfluoroalkyle, les perfluoropolyéthers, les polytétrafluoropolyéthylènes (PTFE), les perfluoroalcane, les perfluoroalkyl silazanes, les polyoxides d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes comprenant des groupes perfluoroalkyl perfluoropolyéthers.

On entend par « radical perfluoroalkyle », un radical alkyle dans lequel tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor.

Les perfluoropolyéthers sont notamment décrits dans la demande de brevet EP0486135, et vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN® par la société MONTEFLUOS.

5

Des phosphates de perfluoroalkyle sont en particulier décrits dans la demande JP H05-86984. Les phosphate-diéthanol amine de perfluoroalkyle commercialisés par Asahi Glass sous la référence AsahiGuard AG530® peuvent être utilisés.

10 Parmi les perfluoroalcanes linéaires, on peut citer les perfluorocycloalcanes, les perfluoro(alkylcycloalcanes), les perfluoropolycycloalcanes, les hydrocarbures perfluorés aromatiques (les perfluoroarènes) et les composés organo perfluorés hydrocarbonés comportant au moins un hétéroatome.

15 Parmi les perfluoroalcanes, on peut citer la série des alcanes linéaires tels que le perfluorooctane, le perfluorononane ou le perfluorodécane.

20 Parmi les perfluorocycloalcanes et les perfluoro(alkylcycloalcanes), on peut citer la perfluorodécaline vendue sous la dénomination de « FLUTEC PP5 GMP® » par la Société RHODIA, la perfluoro(méthyl-décane), les perfluoro(C₃-C₅ alkyl-cyclohexanes) tels que le perfluoro(butylcyclohexane).

25 Parmi les perfluoropolycycloalcanes on peut citer les dérivés de bicyclo[3.3.1]nonane tel que le perfluorotriméthylbicyclo[3.3.1]nonane, les dérivés de l'adamantane tels que le perfluorodiméthyladamantane et les dérivés perfluorés de phénanthrène hydrogéné tel que le tétracosafuoro-tétradécahydrophénanthrène.

30 Parmi les perfluoroarènes, on peut citer les dérivés perfluorés du naphthalène comme le perfluoronaphtalène et le perfluorométhyl-1-naphtalène.

A titre d'exemple de références commerciales de pigments traités avec un composé fluoré, on peut citer :

- 35 - l'oxyde de fer jaune/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Yellow 601® par la société Daito Kasei ;
- l'oxyde de fer rouge/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Red R 516L® par la société Daito Kasei ;
- l'oxyde de fer noir/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Black BL 100® par la société Daito Kasei ;
- 40 - le dioxyde de titane/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 TiO₂ CR 50® par la société Daito Kasei ;
- l'oxyde de fer jaune/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence Iron oxyde yellow BF-25-3® par la société Toshiki ;
- 45 - le DC Red 7/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence D&C Red 7 FHC® par la société Cardre Inc. ; et
- le DC Red 6/PTFE vendu sous la référence T 9506® par la société Warner-Jenkinson.

Agent de surface fluoro-siliconé

Les pigments peuvent être traités en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature fluoro-siliconée.

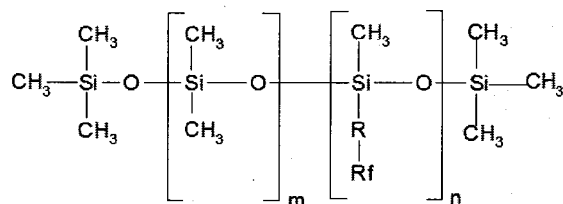
5

Le composé fluoro-siliconé peut être choisi parmi les perfluoroalkyl diméthicones, les perfluoroalkyl silanes et les perfluoroalkyl trialcoxysilanes.

10

On peut citer comme perfluoroalkyl silanes, les produits LP-IT® et LP-4T® commercialisés par Shin-Etsu Silicone.

Les perfluoroalkyl diméthicones peuvent être représentés par la formule suivante :



dans lequel :

- 15 - R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle ;
- Rf représente un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone ;
- 20 - m est choisi entre 0 à 150, de préférence entre 20 à 100 ; et
- n est choisi entre 1 à 300, de préférence entre 1 à 100.

A titre d'exemple de références commerciales de pigment traité avec un composé fluoro-siliconé, on peut citer le dioxyde de titane/fluorosilicone vendu sous la référence Fluorosil Titanium dioxyde 100TA® par la société Advanced Dermaceuticals International Inc..

25

Autres agents de surface lipophiles

- 30 ' L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi :
- i) les savons métalliques comme le dimyristate d'aluminium, et le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ;

A titre de savons métalliques, on peut notamment citer les savons métalliques d'acides gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et en particulier ceux ayant de 12 à 18 atomes de carbone.

35

Le métal du savon métallique peut notamment être du zinc ou du magnésium.

- 40 Comme savon métallique, on peut utiliser le laurate de zinc, le stéarate de magnésium, le myristate de magnésium, le stéarate de zinc, et leurs mélanges.
- ii) les acides gras comme l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide palmitique ;

iii) les acides aminés N-acylés ou leurs sels qui peuvent comprendre un groupe acyle ayant de 8 à 22 atomes de carbones, comme par exemple un groupe 2-éthyl hexanoyle, caproyle, lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle, cocoyle ;

5

L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique ou l'alanine.

Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium, de potassium.

10

Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, un dérivé d'acide aminé N-acylé peut être notamment un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, et plus particulièrement un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium. Il s'agit par exemple du traitement de surface NAI commercialisé par Miyoshi.

15

iv) la lécithine et ses dérivés comme la lécithine hydrogénée comme le traitement de surface HLC commercialisé par LCW ;

v) le triisostéaryle titanate d'isopropyle (Nom INCI : isopropyl titanium triisostearate).

20

A titre d'exemples de pigments traités par l'isopropyl titanium triisostearate (ITT), on peut citer les dioxydes de titane et/ou les oxydes de fer vendus sous la référence commerciale BTD-401® (Titanium Dioxide CI77891 and Isopropyl Titanium Triisostearate), BBO-I2® (Iron Oxide CI77499 and Isopropyl Titanium Triisostearate), BYO-I2® (Iron Oxide CI77492 and Isopropyl Titanium Triisostearate), et BRO-I2® (Iron Oxide CI77491 and Isopropyl Titanium Triisostearate) par la société KOBO.

25

vi) le sébacate d'isostéaryle ;

vii) les cires naturelles végétales ou animales ou les cires synthétiques polaires ;

viii) les esters gras, en particulier par des esters de jojoba ;

ix) les phospholipides ; et

x) leurs mélanges.

35

Les cires mentionnées dans les composés cités précédemment peuvent être celles utilisées généralement dans le domaine cosmétique, telles que définies par la suite.

Elles peuvent notamment être hydrocarbonées, siliconées et/ou fluorées, comportant éventuellement des fonctions ester ou hydroxyle. Elles peuvent être également d'origine naturelle ou synthétique.

40

On entend par « *cire polaire* », une cire contenant des composés chimiques comportant au moins un groupement polaire. Les groupements polaires sont bien connus de l'homme du métier ; il peut s'agir par exemple de groupement alcool, ester, acide carboxylique. Ne font pas partie des cires polaires les cires de

45

polyéthylène, les cires de paraffine, les cires microcristallines, l'ozokérite, les cires de Fisher-Tropsch.

- 5 En particulier, les cires polaires ont un paramètre moyen de solubilité δ_a de HANSEN à 25 °C tel que $\delta_a > 0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ et mieux $\delta_a > 1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$:

$$\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}$$

où δ_p et δ_h sont respectivement les contributions polaires et de types interactions spécifiques aux paramètres de solubilité de Hansen.

- 10 La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN, « *The three dimensionnal solubility parameters* » J. Paint Technol. 39, 105 (1967) :

- δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

- 15 δ_p caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents.

Les paramètres de solubilité sont calculés avec le logiciel HSPiP v4.1.

- 20 Les paramètres δ_p et δ_h sont exprimés en $\text{(J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Une cire polaire est notamment constituée de molécules comportant, outre des atomes de carbone et d'hydrogène dans leur structure chimique, des hétéroatomes (tels que O, N, P).

- 25 A titre illustratif et non limitatif de ces cires polaires, on peut notamment citer les cires polaires naturelles, comme la cire d'abeille, la cire de lanoline, la cire d'orange, la cire de citron, et les cires d'insectes de Chine, la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège,
30 la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan.

- Selon un mode de réalisation particulier, les pigments peuvent être enrobés par au moins un composé choisi parmi les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; le trisostéaryle titanate d'isopropyle ; les agents de surface siliconés ; les cires
35 naturelles végétales ou animales ; la lécithine hydrogénée, les esters gras ; et leurs mélanges.

- Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, les pigments peuvent être enrobés par un acide aminé N-acylé et/ou un de ses sels, en particulier par
40 un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, notamment un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium.

- Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, on utilisera des pigments enrobés hydrophobes choisis parmi les dioxydes de titane et les oxydes
45 de fer, enrobés de stéaroyl glutamate d'aluminium, par exemple commercialisé sous la référence NAI® par MIYOSHI KASEI.

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, on utilisera des pigments enrobés hydrophobes choisis parmi les dioxydes de titane et les oxydes de fer enrobés par l'isopropyl titanium triisostearate (ITT), on peut citer ceux vendus sous la référence commerciale BTD-401® (Titanium Dioxide CI77891 and Isopropyl Titanium Triisostearate), BBO-I2® (Iron Oxide CI77499 and Isopropyl Titanium Triisostearate), BYO-I2® (Iron Oxide CI77492 and Isopropyl Titanium Triisostearate), et BRO-I2® (Iron Oxide CI77491 and Isopropyl Titanium Triisostearate) par la société KOBO.

- 10 Les pigments enrobés par au moins un composé hydrophobe sont présents dans une composition de l'invention, de préférence, dans une proportion allant de 5 à 25% en poids, par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement allant de 8 à 15 %.

15 **MATIERES COLORANTES ADDITIONNELLES**

Une composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une matière colorante additionnelle et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Pour des raisons évidentes, cette quantité est susceptible de varier significativement au regard de l'intensité de l'effet coloriel recherchée et de l'intensité coloriel procuré par les matières colorantes considérées et son ajustement relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

25 Une composition selon l'invention peut comprendre de 0,01 % à 25 % en poids, notamment de 0,1 % à 25 % en poids, en particulier de 1 % à 20 % en poids et de préférence de 5 % à 15 % en poids de matières colorantes, par rapport au poids total de ladite composition.

30 Comme précisé ci-dessus, les matières colorantes convenant à l'invention peuvent être hydrosolubles mais également liposolubles.

35 Par « *matière colorante hydrosoluble* », au sens de l'invention, on entend tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase aqueuse ou les solvants miscibles à l'eau et apte à colorer.

40 A titre de colorants hydrosolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels tels que par exemple le FDC Red 4, le DC Red 6, le DC Red 22, le DC Red 28, le DC Red 30, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Yellow 6, le DC Yellow 8, le FDC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1, la bétanine (betterave), le carmin, la chlorophylline cuivrée, le bleu de méthylène, les anthocyanines (enocianine, carotte noire, hibiscus, sureau), le caramel, la riboflavine.

45 Les colorants hydrosolubles sont, par exemple, le jus de betterave et le caramel.

Par « *matière colorante liposoluble* », au sens de l'invention, on entend tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase huileuse ou les solvants miscibles à un corps gras et apte à colorer.

A titre de colorants liposolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants liposolubles, synthétiques ou naturels tels que par exemple, le DC Red 17, le DC Red 21, le DC Red 27, le DC Green 6, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC Orange 5, le rouge Soudan, les carotènes (le β -carotène, le lycopène), les xanthophylles (capsanthine, capsorubine, lutéine), l'huile de palme, le brun Soudan, le jaune quinoléine, le rocou, le curcumin.

Il peut notamment s'agir de pigments non enrobés hydrophobes, de nacres non enrobées hydrophobes et/ou de particules à reflets métalliques non enrobées hydrophobes

Par « *pigment non enrobé hydrophobe* », on entend tout pigment n'étant pas enrobé par au moins un composé lipophile ou hydrophobe.

Les pigments additionnels peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organique.

Comme pigments minéraux non enrobés hydrophobes utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes ou dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, le violet de manganèse, le bleu outremer et l'hydrate de chrome, et leurs mélanges.

Il peut également s'agir d'un pigment ayant une structure qui peut être par exemple de type séricite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice. Un tel pigment est commercialisé par exemple sous la référence Coverleaf NS® ou JS® par la société Chemicals And Catalysts et présente un rapport de contraste voisin de 30.

Il peut encore s'agir de pigments ayant une structure qui peut être, par exemple, de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer. Un exemple de pigment présentant cette structure est celui commercialisé par la société Miyoshi sous la référence PC Ball PC-LL-100 P®, ce pigment étant constitué de microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer jaune.

De manière avantageuse, les pigments additionnels conformes à l'invention sont les oxydes de fer et/ou les dioxydes de titane.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés, tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert avec de l'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.

Parmi les nacres disponibles sur le marché, on peut citer les nacres Timica, Flamenco® et Duochrome® (sur base de mica) commercialisées par la société ENGELHARD, les nacres Timiron commercialisées par la société Merck, les nacres sur base de mica Prestige commercialisées par la société Eckart et les nacres sur base de mica synthétique Sunshine commercialisées par la société Sun Chemical.

Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

De manière avantageuse, les nacres conformes à l'invention sont les micas recouverts de dioxyde de titane ou d'oxyde de fer ainsi que l'oxychlorure de bismuth.

A titre illustratif de ces particules à reflet métallique additionnelles, on peut citer des particules d'aluminium, telles que celles commercialisées sous les dénominations Starbrite 1200 EAC® par la société Siberline et Metalure® par la société Eckart et des particules de verre recouvertes d'une couche métallique notamment celles décrites dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.

CHARGES

Avantageusement, une composition selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charge(s) classiquement utilisés dans les compositions de soin et/ou de maquillages.

Ces charges sont des particules incolores ou blanches, solides de toutes formes, qui se présentent sous une forme insoluble et dispersée dans le milieu de la composition.

De nature minérale ou organique, naturelle ou synthétique, elles permettent de conférer à la composition les contenant de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage. En outre, ces charges permettent avantageusement de lutter contre différentes agressions telles que le sébum ou la sueur.

A titre illustratif de ces charges, peuvent être cités le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique, les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, le sulfate de barium, les oxydes d'aluminium, les poudres de

polyuréthane, les charges composites, les microsphères de silice creuses, et les microcapsules de verre ou de céramique. On peut également utiliser des particules, qui ont la forme de portions de sphères creuses, telles que décrites dans les demandes de brevet JP-2003 128 788 et JP-2000 191 789.

En particulier, de telles charges peuvent être présentes dans une composition selon l'invention dans une teneur allant de 0,01 à 25% en poids, notamment de 0,1 à 20 % en poids, en particulier de 1 à 10%, poids, par rapport au poids total de la composition.

ACTIF

Une composition selon l'invention peut comprendre au moins un agent hydratant (également appelé agent humectant), en particulier pour une application de soin.

De préférence, l'agent hydratant est de la glycérine.

Le ou les agents hydratants pourront être présents dans la composition en une teneur allant de 0,1 à 15% en poids, notamment de 0,5 à 10 % en poids, voire de 1 à 6% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

Comme autres actifs utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple les vitamines, les filtres solaires autres que les filtres UV organiques lipophiles liquides et leurs mélanges.

De préférence, une composition selon l'invention comprend au moins un actif.

Il relève des opérations de routine de l'homme de l'art d'ajuster la nature et la quantité des additifs présents dans les compositions conformes à l'invention, de telle sorte que les propriétés cosmétiques désirées de celles-ci n'en soient pas affectées.

Selon un mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de soin de la peau et/ou des fibres kératiniques, du corps ou du visage, en particulier du visage.

Selon un autre mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de maquillage des matières kératiniques, en particulier la peau du corps ou du visage, en particulier du visage.

Ainsi, selon un sous mode de ce mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de base pour le maquillage.

Une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'un fond de teint.

Selon un autre sous mode de ce mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de maquillage de la peau et notamment du visage. Il peut ainsi s'agir d'un fard à paupières ou d'un fard à joues.

5

Selon encore un autre sous mode de ce mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'un produit pour le maquillage des lèvres, notamment un rouge à lèvres.

10 Selon encore un autre sous mode de ce mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'un produit pour le maquillage et/ou le soin des sourcils.

15 De telles compositions sont notamment préparées selon les connaissances générales de l'homme de l'art.

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

20 L'invention est illustrée plus en détail par les exemples et figures présentés ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

Méthodologie pour les mesures de rhéologie dynamique en oscillation

25

Ce sont des mesures rhéologiques en régime harmonique qui assurent la mesure du module élastique.

30 Les mesures sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre type Haake RS600 sur un produit au repos, à 25 °C avec un mobile plan Ø 60 mm et un entrefer de 2 mm.

35 Les mesures en régime harmonique permettent de caractériser les propriétés viscoélastiques des produits. La technique consiste à soumettre un matériau à une contrainte qui varie sinusoïdalement au cours du temps et à mesurer la réponse du matériau à cette sollicitation. Dans un domaine où le comportement est viscoélastique linéaire (zone où la déformation est proportionnelle à la contrainte), la contrainte (τ) et la déformation (γ) sont deux fonctions sinusoïdales du temps qui s'écrivent de la façon suivante :

$$40 \quad \begin{aligned} \tau(t) &= \tau_0 \sin(\omega t) \\ \gamma(t) &= \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \end{aligned}$$

où :

τ_0 représente l'amplitude maximale de la contrainte (Pa) ;

γ_0 représente l'amplitude maximale de la déformation (-) ;

45 $\omega = 2\pi N$ représente la pulsation (rad.s^{-1}) avec N représentant la fréquence (Hz) ;
et

δ représente le déphasage de la contrainte par rapport à la déformation (rad).

Ainsi, les deux fonctions ont la même fréquence angulaire mais elles sont déphasées d'un angle δ . Selon le décalage de phases δ entre $\tau(t)$ et $\gamma(t)$, le comportement du système peut être appréhendé :

- Si $\delta = 0$, le matériau est purement élastique ;
- Si $\delta = \pi/2$, le matériau est purement visqueux (fluide newtonien) ; et
- Si $0 < \delta < \pi/2$, le matériau est viscoélastique.

En général, la contrainte et la déformation s'écrivent sous forme complexe :

$$\begin{aligned}\tau^*(t) &= \tau_0 e^{i\omega t} \\ \gamma^*(t) &= \gamma_0 e^{(i\omega t + \delta)}\end{aligned}$$

Un module de rigidité complexe, représentant la résistance globale du matériau à la déformation qu'elle soit d'origine élastique ou visqueuse, est alors défini par :

$$G^* = \tau^* / \gamma^* = G' + iG''$$

Où :

G' est le module de conservation ou module élastique qui caractérise l'énergie emmagasinée et totalement restituée au cours d'un cycle, $G' = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta$; et

G'' est le module de perte ou module visqueux qui caractérise l'énergie dissipée par frottement interne au cours d'un cycle, $G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta$.

Le paramètre retenu est le module de rigidité moyen G^* relevé au plateau mesuré à une fréquence de 1 Hz.

Exemples 1 à 8 de fonds de teint sous forme de gel-gel

[illegible]

	(NAI-C33-7001-10 de Myoshi Kasei)								
	IRON OXIDES (and) DISODIUM STEAROYL GLUTAMATE (and) ALUMINUM HYDROXIDE NAI-C33-9001-10® de Myoshi Kasei)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
D	PARFUM	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

(*) hors invention

Les formulations de fond de teint 1 à 8 ont été préparées comme décrit ci-après.

5

Les composants des phases A1 et A2 ont été pesés et placés sous agitation au rayneri à température ambiante.

10

Les composants de la phase B ont été pesés et placés sous agitation au rayneri à température ambiante.

Les composants des phases B, C et D ont été ajoutés à la phase A sous forte agitation au rayneri à température ambiante.

15

Les parois et le fond du bécher ont été raclés à l'aide d'une maryse et le mélange a été laissé à homogénéiser sous forte agitation à température ambiante jusqu'à complète homogénéisation.

Une composition gel-gel s'est formée.

20

On a mesuré à l'œil nu l'aspect macroscopique des formules 1 à 8 après 2 mois à température ambiante (25°C). Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Exemples	Aspect macroscopique après 2 mois à 25°C
Ex 1 (hors invention)	Texture granuleuse, qui évolue
Ex 2 (hors invention)	Texture granuleuse, qui évolue
Ex 3 (invention)	Texture lisse et homogène
Ex 4(invention)	Texture lisse et homogène
Ex 5(invention)	Texture lisse et homogène
Ex 6(invention)	Texture lisse et homogène
Ex 7(invention)	Texture lisse et homogène
Ex 8 (invention)	Texture lisse et homogène

25

Les résultats ont montré que les formulations 1 et 2 (hors invention) comprenant un composé glycol de formule (1) (caprylyl glycol ou caprylate glycol) et une phase huileuse comprenant au moins une huile siliconée apolaire du type polydiméthylsiloxane linéaire (diméthicone) présentaient un aspect macroscopique hétérogène après 2 mois de stockage à 25°C, contrairement aux formulations 3 à

30

8 comprenant un composé glycol de formule (1) (caprylyl glycol ou caprylate glycol) et une phase huileuse comprenant au moins une huile polaire (cyclohexasiloxane, caprylyl methicone, ethylhexyl methocycinnamate).

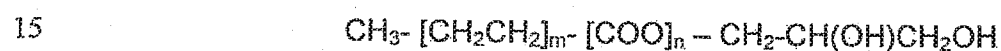
- 5 La composition selon l'invention peut être obtenue par un procédé de préparation comprenant au moins une étape de mélange:
- de la phase aqueuse gélifiée par au moins un agent gélifiant hydrophile ; et
 - de la phase huileuse gélifiée par au moins un agent gélifiant lipophile et
- 10 d'un mélange macroscopiquement homogène ; ladite composition comprenant en outre au moins un pigment enrobé hydrophobe et au moins un composé de formule (1).

- 15 Selon un mode de réalisation, le procédé de préparation de la composition comprend une étape de mélange d'au moins trois phases gélifiées voire plus.

Selon un sous mode de ce mode de réalisation, le mélange est réalisé à température ambiante.

REVENDECATIONS

1. Composition, notamment comprenant un milieu physiologiquement acceptable, notamment de revêtement des matières kératiniques, plus particulièrement de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, contenant :
- au moins une phase aqueuse gélifiée par au moins un agent gélifiant hydrophile comprenant à titre d'agent gélifiant hydrophile au moins un agent gélifiant polymérique synthétique; et
 - au moins une phase huileuse gélifiée par au moins un agent gélifiant lipophile et comprenant au moins une huile polaire ; lesdites phases y formant un mélange macroscopiquement homogène et ladite composition comprenant en outre :
 - i) au moins un pigment enrobé hydrophobe ; et
 - ii) au moins un composé glycol de formule suivante (1) :



(1)

- dans laquelle
- m étant compris entre 2 et 4
 - n étant égal à 0 ou 1.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le gélifiant hydrophile polymérique synthétique est choisi parmi les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, et en particulier est un copolymère d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit gélifiant lipophile est choisi parmi les gélifiants particuliers, les élastomères d'organopolysiloxane, les polymères semi-cristallins, les esters de dextrine, les polymères à liaison hydrogène, et leurs mélanges.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant à titre de gélifiant lipophile au moins un élastomère d'organopolysiloxane, de préférence choisi parmi les Diméthicone Crosspolymer, Diméthicone (and) Diméthicone Crosspolymer, Vinyl Diméthicone Crosspolymer, Diméthicone/Vinyl Diméthicone Crosspolymer, Diméthicone Crosspolymer-3, et en particulier les Diméthicone Crosspolymer et les Diméthicone (and) Diméthicone Crosspolymer.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant à titre de système gélifiant(s) hydrophile(s)/gélifiant(s) lipophile(s), un système polymère(s) ou copolymère(s) d'acide 2-acrylamido 2 méthylpropane sulfonique/élastomère(s) d'organopolysiloxane.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant les phases aqueuse et huileuse dans un rapport pondéral phase aqueuse/phase huileuse allant de 95/5 à 5/95, de préférence de 30/70 à 80/20.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les pigments enrobés hydrophobes sont des pigments enrobés hydrophobes d'oxyde de fer et/ou de dioxyde de titane.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les pigments enrobés hydrophobes sont enrobés par au moins un composé choisi parmi les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; l'isopropyl titanium triisostearate ; les agents de surface siliconés ; les cires naturelles végétales ou animales ; la lécithine hydrogénée, les esters gras ; et leurs mélanges.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les pigments enrobés hydrophobes sont des dioxydes de titane et/ou des oxydes de fer enrobés :
- d'un acide aminé N-acylé et/ou un de ses sels, plus particulièrement par un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, notamment le stéaroyl glutamate d'aluminium ; ou
 - de l'isopropyl titanium triisostearate.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où l'huile polaire est choisie parmi les filtres UV organiques lipophiles liquides, de préférence choisi parmi.
- les composés β,β -diphénylacrylate lipophiles liquides
 - les composés salicylates lipophiles liquides
 - les composés cinnamates lipophiles liquides
 - et leurs mélanges et plus particulièrement est l'Ethylhexyl Methoxycinnamate.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où l'huile polaire est choisie parmi
- les huiles volatiles siliconées cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 4 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, telles que l'hexamethylcyclotrisiloxane, l'octamethylcyclotetrasiloxane, le decamethylcyclopentasiloxane et le dodecamethylcyclohexasiloxane (cyclohexasiloxane) ;
 - les polydimethylsiloxanes comprenant des groupes aliphatiques, en particulier alkyle, ou alcoxy, qui sont pendants et/ou à la fin de la chaîne silicone, en particulier le caprylyl methicone.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, où l'huile polaire est choisie parmi les huiles siliconées phénylées.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où l'huile polaire est choisie parmi Ethylhexyl Methoxycinnamate, le dodecamethylcyclohexasiloxane, le caprylyl methicone, et leurs mélanges.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le composé de formule (1) est choisi parmi le caprylyl glycol, le glyceryl caprylate, les mélanges glyceryl caprylate/caprinate, et leurs mélanges, et plus particulièrement, est choisi parmi le caprylyl glycol, le glyceryl caprylate, et leurs mélanges.
15. Procédé de préparation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins une étape de mélange :
- de la phase aqueuse gélifiée par au moins un agent gélifiant hydrophile ; et

- 5 - de la phase huileuse gélifiée par au moins un agent gélifiant lipophile et comprenant au moins d'une huile polaire dans des conditions propices à l'obtention d'un mélange macroscopiquement homogène ; ladite composition comprenant en outre au moins un pigment enrobé hydrophobe et au moins un composé de formule (1).
16. Procédé selon la revendication 15, comprenant une étape de mélange d'au moins trois phases gélifiées voire plus.
- 10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, dans lequel le mélange est réalisé à température ambiante.
- 15 18. Procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, en particulier de la peau et/ou des lèvres et/ou des sourcils, et des fibres kératiniques, notamment les sourcils, comprenant au moins une étape consistant à appliquer sur ladite matière kératinique une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

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**

WO 2014/128679 A1 (OREAL [FR]) 28 août 2014 (2014-08-28)

WO 2014/167543 A1 (OREAL [FR]) 16 octobre 2014 (2014-10-16)

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

NEANT

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

NEANT