

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 mars 2017 (23.03.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/046299 A1

(51) Classification internationale des brevets :
A61Q 1/02 (2006.01) *A61K 8/06* (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) *A61K 8/11* (2006.01)
A61K 8/98 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/071924

(22) Date de dépôt international :
16 septembre 2016 (16.09.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1558847 18 septembre 2015 (18.09.2015) FR

(71) Déposant : CAPSUM [FR/FR]; Héliopolis II 126 Boulevard Bara, 13013 Marseille (FR).

(72) Inventeurs : GOUTAYER, Mathieu; 31 rue du Val, 35400 Saint Malo (FR). PUJOL, Amélie; 30 rue lacepede, 13004 Marseille (FR).

(74) Mandataires : COLOMBIE, Damien et al.; Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, 75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : STABLE EMULSIONS OF POLYMER-SHELL DROPS

(54) Titre : EMULSIONS STABLES DE GOUTTES À ÉCORCE POLYMÉRIQUE

(57) Abstract : The invention relates to an emulsion comprising a continuous aqueous phase and an oil phase dispersed in the form of drops, or vice versa, said drops comprising a shell formed by at least one anionic polymer having at least one carboxylic acid function and at least one cationic polymer having at least two amine functions, in which the amount of amine functions provided by the cationic polymer in the oil phase is between 0.2 µmol and 10.5 µmol per gram of oil phase.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une émulsion comprenant une phase aqueuse continue et une phase grasse dispersée sous forme de gouttes, ou inversement, lesdites gouttes comprenant une écorce formée d'au moins un polymère anionique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et d'au moins un polymère cationique comprenant au moins deux fonctions aminés, dans laquelle la quantité de fonctions aminés apportées par le polymère cationique, dans la phase grasse, est comprise entre 0,2 µmol et 10,5 µmol par gramme de phase grasse.



WO 2017/046299 A1

EMULSIONS STABLES DE GOUTTES A ECORCE POLYMERIQUE

La présente invention a pour objet des émulsions stables de type eau-dans-huile ou huile-dans-eau, notamment pour une application cosmétique. Elle a en outre pour objet des compositions, notamment cosmétiques, comprenant lesdites émulsions. Elle a également pour objet l'utilisation cosmétique desdites émulsions et/ou compositions, notamment pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques, en particulier de la peau.

Dans le domaine cosmétique, il existe de nombreux types de compositions, notamment sous formes d'émulsions, en particulier stabilisées par des tensioactifs.

Cependant, la présence de tensioactifs ne permet pas d'envisager toutes les formulations possibles. Par ailleurs, de par leurs effets potentiellement irritants, les utilisateurs sont de plus en plus à la recherche de produits cosmétiques dénués de tels tensioactifs. De plus, les utilisateurs de compositions cosmétiques recherchent de plus en plus des compositions faciles à appliquer sur la peau et présentant des propriétés cosmétiques satisfaisantes, notamment en termes de texture. Enfin, la mise à disposition d'émulsions obtenues au moyen de procédés de préparation simples demeure un objectif constant.

WO/2012/120043 décrit un procédé de formation de gouttes stabilisées par coacervation complexe biphasique, notamment par microfluidique. Ce procédé simple conduit à la formation d'une pluralité de gouttes stables stabilisées par une écorce très fine.

Néanmoins, le développement d'émulsions présentant des caractéristiques améliorées, notamment en termes de résistance mécanique et de coalescence, demeure un objectif constant.

La présente invention a ainsi pour but de fournir une émulsion cinétiquement stable, par exemple à température ambiante ou à température élevée, notamment jusqu'à 50°C.

Par « cinétiquement stable », au sens de la présente invention, on entend désigner une émulsion stable dans le temps, c'est-à-dire pour laquelle une homogénéité visuelle de la phase dispersée dans la phase continue demeure satisfaisante ou, en d'autres termes, pour laquelle on n'observe pas de déphasage.

La présente invention a également pour but de fournir une émulsion présentant des propriétés améliorées en termes de résistances mécaniques, lui permettant notamment de résister à des cisaillements ou fragmentations des gouttes, par exemple lors de l'industrialisation ou du transport de ladite émulsion ou de compositions ou produits cosmétiques la contenant.

La présente invention a encore pour but de fournir une émulsion présentant des propriétés améliorées en termes de résistance à la coalescence.

La présente invention a en outre pour but de fournir une émulsion cosmétique présentant des propriétés cosmétiques satisfaisantes.

5 Ainsi, la présente invention concerne une émulsion stable, de type eau-dans-huile ou huile-dans-eau, comprenant une phase continue et une phase dispersée sous forme de gouttes, lesdites gouttes comprenant une écorce formée d'au moins un polymère anionique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et d'au moins un polymère cationique comprenant au moins deux fonctions amines, dans laquelle la
10 quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique, dans la phase considérée, est comprise entre 0,2 μmol et 10,5 μmol par gramme de ladite phase.

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne une émulsion de type huile-dans-eau, comprenant une phase continue aqueuse et une phase grasse dispersée sous forme de gouttes, lesdites gouttes comprenant une écorce formée d'au moins un
15 polymère anionique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et d'au moins un polymère cationique comprenant au moins deux fonctions amines, dans laquelle la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique, dans la phase grasse, est comprise entre 0,2 μmol et 10,5 μmol par gramme de phase grasse.

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne une émulsion de
20 type eau-dans-huile, comprenant une phase grasse continue et une phase dispersée aqueuse sous forme de gouttes, lesdites gouttes comprenant une écorce formée d'au moins un polymère anionique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et d'au moins un polymère cationique comprenant au moins deux fonctions amines, dans laquelle la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique, dans la
25 phase grasse, est comprise entre 0,2 μmol et 10,5 μmol par gramme de phase grasse.

Selon un mode de réalisation, la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique, dans la phase grasse, est comprise entre 0,3 μmol et 7 μmol , de préférence entre 0,4 μmol et 5 μmol , en particulier entre 0,8 μmol et 3 μmol , et mieux entre 0,8 μmol et 2 μmol , par gramme de phase grasse.

30 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « fonction amine », une fonction $-\text{NH}_2$.

En effet, dans le contexte d'une émulsion stabilisée par un coacervat résultant de l'interaction entre un polymère anionique, notamment un carbomère, et un polymère cationique, notamment une amodiméthicone, les inventeurs ont observé que la densité en
35 fonctions amines apportées par le polymère cationique au niveau de la phase grasse impacte les propriétés des gouttes formant ladite émulsion en termes de résistance

mécanique, notamment de résistance aux cisaillements ou à la fragmentation, et de résistance à la coalescence.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « quantité de fonctions amines dans la phase grasse », la quantité totale de fonctions (ou groupes ou groupements) amines présentes dans la phase grasse. Il peut par exemple s'agir de fonctions amines apportées par le polymère cationique ou par tout autre composé présent dans la phase grasse. En effet, la phase grasse peut comprendre, outre le polymère cationique, des composés différents du polymère cationique et qui comprennent au moins une fonction amine, tel que par exemple le N-acétylglucosamine.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique, dans la phase grasse », la quantité de fonctions (ou groupes ou groupements) amines présentes dans la phase grasse qui sont portées par (ou présentes sur) le polymère cationique uniquement. Ainsi, la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique, dans la phase grasse, ne comprend pas la quantité de fonctions amines portées par tout autre composé différent du polymère cationique dans cette phase grasse.

Pour des raisons évidentes, les fonctions amines apportées par le polymère cationique considérées sont celles aptes à réagir avec le polymère anionique, en particulier avec les groupes carboxyliques portés par ledit polymère anionique.

Ainsi, avantageusement, au moins 50%, de préférence au moins 60%, en particulier au moins 70%, mieux au moins 80%, de préférence au moins 90%, et tout particulièrement au moins 99%, des fonctions amines apportées par (ou présentes sur) le polymère cationique sont aptes à réagir avec le polymère anionique, en particulier avec les groupes carboxyliques portés par ledit polymère anionique.

Les dispersions selon l'invention sont avantageusement stables, à température ambiante ou élevée (par exemple jusqu'à 50°C). Elles présentent en outre une coalescence faible, voire nulle. Ainsi, les gouttes de la dispersion peuvent conserver leur aspect esthétique attrayant recherché par le consommateur. Cette propriété intéressante en termes de stabilité cinétique est d'autant plus inattendue que l'écorce des gouttes, décrite en détail ci-après, est très fine. Ainsi, au moment de l'application sur une matière kératinique, aucune résistance attachée à la rupture de l'écorce n'est ressentie par l'utilisateur et aucun dépôt résiduel de ladite écorce n'est par ailleurs constaté. On parle ainsi d'écorce évanescence.

Les gouttes d'une dispersion selon l'invention, par la nature et les propriétés de leurs écorces, diffèrent donc de capsules solides, c'est-à-dire des capsules dotées d'une membrane solide, telle que par exemple celles décrites dans WO 2010/063937.

En outre, les dispersions selon l'invention présentent avantageusement des résistances mécaniques élevées, ce qui permet d'éviter des cisaillements ou fragmentations des gouttes, notamment lors de leur industrialisation ou encore leur transport.

5 Dans le cadre de la présente invention, les émulsions susmentionnées peuvent être désignées indifféremment par le terme "dispersions".

Selon l'invention, le pH d'une émulsion est typiquement compris entre 5,5 et 7,0.

Une goutte selon l'invention est composée d'un cœur, aussi appelé intérieur de la goutte, entouré d'une écorce, qui isole l'intérieur de la goutte de la phase continue de
10 l'émulsion.

Selon un mode de réalisation, les émulsions selon l'invention ne comprennent pas de tensioactif. Elles se différencient donc, dans ce cas, des émulsions/compositions cosmétiques usuelles.

15 Selon un mode de réalisation, une émulsion selon l'invention est préparée par mise en œuvre d'un procédé « non-microfluidique », à savoir par simple émulsification. Selon ce mode de réalisation, la taille des gouttes de la phase dispersée est inférieure à 500 μm , voire inférieure à 200 μm . Préférentiellement, la taille des gouttes est comprise entre 0,5 μm à 50 μm , de préférence entre 1 μm et 20 μm .

20 Selon ce mode de réalisation, la présente invention permet de disposer de gouttes de taille réduite, notamment par rapport à des gouttes obtenues par un procédé microfluidique. Cette petite taille de gouttes va avoir un effet sur la texture. En effet, une émulsion selon l'invention, formée de gouttes finement dispersées, présente des qualités d'onctuosité améliorée.

25 Selon un autre mode de réalisation, une émulsion selon l'invention est préparée par mise en œuvre d'un procédé « microfluidique », notamment tel que décrit ci-après. Selon ce mode de réalisation, la taille des gouttes de la phase dispersée est supérieure à 500 μm , voire supérieure à 1000 μm . Préférentiellement, selon ce mode de réalisation, la taille des gouttes est comprise entre 500 et 3 000 μm , de préférence entre 1000 μm et 2000 μm . A ce titre, il n'était pas évident que les compositions comprenant de telles gouttes de
30 taille supérieure à 500 μm soient stables.

Dans le cadre de la présente invention, le terme "taille" désigne le diamètre, notamment le diamètre moyen, des gouttes.

Selon un mode de réalisation, une émulsion selon l'invention est de type huile-
35 dans-eau.

Selon un autre mode de réalisation, une émulsion selon l'invention est de type eau-dans-huile.

Viscosité

5 La viscosité des émulsions selon l'invention peut varier de façon importante ce qui permet donc d'obtenir des textures variées.

Selon un mode de réalisation, l'émulsion selon l'invention a une viscosité comprise de 1 mPa.s à 500 000 mPa.s, de préférence de 10 à 300 000 mPa.s, et encore plus préférentiellement de 1 000 mPa.s à 100 000 mPa.s, telle que mesurée à 25°C.

10 La viscosité est mesurée à température ambiante, par exemple $T=25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et à pression ambiante, par exemple 1013 mbar, par la méthode décrite ci-après.

On utilise un viscosimètre de type Brookfield, typiquement un viscosimètre numérique Brookfield RVDV-E (couple de torsion du ressort de 7187,0 dyne-cm), qui est un viscosimètre rotationnel à vitesse imposée muni d'un mobile (désigné par le terme anglais « Spindle »). Une vitesse est imposée au mobile en rotation et la mesure du couple exercé sur le mobile permet de déterminer la viscosité en connaissant les paramètres de géométrie/forme du mobile utilisé.

On utilise par exemple un mobile de taille No. 04 (référence Brookfield: RV4). Le taux de cisaillement correspondant à la mesure de la viscosité est défini par le mobile utilisé et la vitesse de rotation de celui-ci.

La mesure de viscosité est effectuée sur 1 minute à température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). On place environ 150 g de solution dans un bécher de 250 ml de volume, ayant un diamètre d'environ 7 cm de façon à ce que la hauteur du volume occupée par les 150 g de solution soit suffisante pour arriver à la jauge marquée sur le mobile. Ensuite, on démarre le viscosimètre sur une vitesse de 10 tours/min et on attend que la valeur affichée sur l'écran soit stable. Cette mesure donne la viscosité du fluide testé, telle que mentionnée dans le cadre de la présente invention.

Phase grasse

30 Selon un mode de réalisation, les émulsions selon l'invention comprennent une phase grasse, notamment dispersée, sous forme de gouttes.

La phase grasse d'une émulsion selon l'invention peut comprendre au moins une huile et/ou au moins un corps gras solides à température et pression ambiante, notamment tels que définis ci-après.

Huile(s)

Selon un mode de réalisation, les gouttes de la phase dispersée peuvent comprendre au moins une huile. La phase grasse dispersée peut donc être désignée comme une phase huileuse.

5 Selon un mode de réalisation, la phase grasse comprend une huile H1 dans laquelle le polymère cationique est soluble. En particulier, l'émulsion selon l'invention comprend au moins une huile compatible avec le polymère cationique. L'huile H1 correspond par exemple à un bon solvant du polymère cationique.

10 Les émulsions selon l'invention peuvent comprendre une seule huile H1 ou un mélange de plusieurs huiles H1. Une émulsion selon l'invention peut donc comprendre au moins une, au moins deux, au moins trois, au moins quatre, au moins cinq, voire plus, d'huile(s) H1 telle(s) que décrite(s) ci-après.

On entend par « huile » un corps gras liquide à la température ambiante (25°C).

15 Comme huiles H1 utilisables dans l'émulsion de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène et le squalane ;

- les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules R_1COOR_2 et R_1OR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras en C_8 à C_{29} , et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, en C_3 à C_{30} , comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le néopentanoate d'isodécyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le 25 diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétrabéhénate de pentaérythrityle (DUB PTB) ou le tétraisostéarate de pentaérythrityle (Prisorine 3631) ;

30 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam ;

- les huiles de silicone, comme par exemple les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température 35 ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane et la cyclopentasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes (ou diméthicones)

comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl-siloxanes, les diphényl-diméthicones, les diphénylméthyl-diphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;

- les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), ou encore l'octyldodécanol ;

- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ; et

- leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, l'huile H1 est choisie parmi les esters de formule R_1COOR_2 , dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras en C_8 à C_{29} , et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, en C_3 à C_{30} .

Selon un mode de réalisation, l'huile H1 est choisie parmi les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, l'huile H1 est choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} (appelées aussi isoparaffines ou isoalcanes), comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et, par exemple, les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars® ou de Permethyls®.

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile H1 est choisie dans le groupe constitué de l'isononanoate d'isononyle, de la diméthicone, de l'isohexadécane, du polydiméthylsiloxane, de l'octyldodécanol, du néopentanoate d'isodécyle et de leurs mélanges.

De préférence, l'huile H1 est l'isononanoate d'isononyle.

Selon un mode de réalisation, l'huile H1 n'est pas une huile végétale.

Selon un mode de réalisation, l'huile H1 n'est pas figurée par le polydiméthylsiloxane (PDMS), et de préférence n'est pas une huile de silicone.

Selon un autre mode de réalisation, la phase grasse des gouttes ne comprend pas de polydiméthylsiloxane (PDMS), et de préférence ne comprend pas d'huile de silicone.

Selon un mode de réalisation préféré, une émulsion selon l'invention comprend au moins 1% en poids d'huile(s) H1, de préférence d'isononanoate d'isononyle, par rapport au poids total de ladite émulsion.

Selon un mode de réalisation, la teneur en huile(s) H1 dans la phase grasse est comprise entre 1% et 99,99%, de préférence entre 20% et 90%, et en particulier entre 50% et 80%, en poids par rapport au poids total de ladite phase grasse.

5 Selon un mode de réalisation, la phase grasse des émulsions de l'invention peut comprendre en outre au moins une huile hydrocarbonée d'origine végétale H2. La phase grasse peut comprendre plusieurs huiles H2.

10 Comme huiles végétales H2, on peut notamment citer les triglycérides liquides d'acides gras en C₄-C₁₀ comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux commercialisés par la société Stearineries Dubois ou ceux disponibles sous les dénominations commerciales « Miglyol 810 », « Miglyol 812 » et « Miglyol 818 » par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, ou l'huile de beurre de karité.

15 Parmi les huiles H2, on peut également mentionner les composés suivants : les triglycérides en C₁₀-C₁₈ liquides à la température ambiante (25°C), les triglycérides d'acides caprylique et caprique (nom INCI : Caprylic/Capric Triglyceride), les triglycérides d'acides caprylique, caprique, myristique et stéarique (nom INCI : Caprylic/capric/myristic/stearic Triglyceride), le triéthylhexanoïne, l'huile végétale
20 hydrogénée, l'huile de graine de limnanthe *Limnanthus Alba* (nom INCI : Limnanthus Alba (Meadowfoam) Seed Oil), l'huile d'olive *Olea Europaea* (nom INCI : Olea Europaea (Olive) Fruit Oil), l'huile de noix de macadamia (nom INCI : Macadamia Ternifolia Seed Oil), l'huile d'égantier *Rosa Canina* (nom INCI : Rosa Canina Fruit Oil), l'huile de soja (nom INCI : Glycine Soja (Soybean) Oil), l'huile de graines de tournesol (nom INCI :
25 Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil), l'huile de maïs (nom INCI : Zea Mays (Corn) Oil), l'huile de palme hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Palm Oil), le tribéhénine (nom INCI : tribehenin), le triisostéarine (nom INCI : triisostearin), l'huile de noyau d'abricot (nom INCI : Prunus Armeniaca (Apricot) Kernel Oil), l'huile de son de riz (nom INCI : Oryza Sativa (Rice) Bran Oil), l'huile d'argan (nom INCI : Argania Spinosa Kernel
30 Oil), l'huile d'avocat (nom INCI : Persea Gratissima Oil), l'huile d'onagre (nom INCI : Oenothera Biennis Oil), l'huile de palme (nom INCI : Elaeis Guineensis Oil), l'huile de germe de riz (nom INCI : Oryza Sativa Germ Oil), l'huile de noix de coco hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Coconut Oil), l'huile d'amande douce (nom INCI : Prunus Amygdalus Dulcis Oil), l'huile de pépins de raisin (nom INCI : Vitis Vinifera Seed Oil),
35 l'huile de graine de sésame (nom INCI : Sesamum Indicum Seed Oil), l'huile de graine d'arachide (nom INCI : Arachis Hypogaea Oil), l'huile de colza hydrogénée (nom INCI :

Hydrogenated Rapeseed Oil), l'huile de *Mortierella isabellina* (nom INCI : Mortierella Oil), l'huile de graine de carthame (nom INCI : Carthamus Tinctorius Seed Oil), l'huile de noix du Queensland *Macadamia integrifolia* (nom INCI : Macadamia Integrifolia Seed Oil), le tricaprylin (ou triacylglycérol), l'huile végétale (nom INCI : Olus Oil), l'huile de palme

5 extraite du noyau (nom INCI : Elaeis Guineensis Kernel Oil), l'huile de noix de coco (nom INCI : Cocos Nucifera Oil), l'huile de germe de blé (nom INCI : Triticum Vulgare Germ Oil), l'huile de graine de bourrache (nom INCI : Borago Officinalis Seed Oil), l'huile de karité (nom INCI : Butyrospermum Parkii Oil), l'huile de noisette (nom INCI : Corylus Avellana Seed Oil), l'huile de ricin hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Castor Oil),

10 l'huile de noyau de palme hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Palm Kernel Oil), l'huile de graine de mangue (nom INCI : Mangifera Indica Seed Oil), l'huile de graine de grenadier (nom INCI : Punica Granatum Seed Oil), l'huile de graine de chou chinois (nom INCI : Brassica Campestris Seed Oil), l'huile de graine de fruit de la passion (nom INCI : Passiflora Edulis Seed Oil), l'huile de graine de camélia du Japon (nom INCI : Camellia

15 Japonica Seed Oil), l'huile de graine de thé vert (nom INCI : Camellia Sinensis Seed Oil), l'huile de germe de maïs (nom INCI : Zea Mays Germ Oil), l'huile d'hoplostèthe (nom INCI : Hoplostethus Oil), l'huile de noix du Brésil (nom INCI : Bertholletia Excelsa Seed Oil), l'huile de graine de rosier musqué (nom INCI : Rosa Moschata Seed Oil), l'huile de graine d'Inca Inchi (ou Sacha Inchi)(nom INCI : Plukenetia Volubilis Seed Oil), l'huile de

20 graine de Babassu (nom INCI : Orbignya Oleifera Seed Oil), l'huile de graines d'une souche hybride de tournesol (nom INCI : Helianthus Annuus Hybrid Oil), l'huile d'argousier (nom INCI : Hippophae Rhamnoides Oil), l'huile de graine de *Marula* (nom INCI : Sclerocarya Birrea Seed Oil), l'huile de graine de *Aleurites Moluccana* (nom INCI : Aleurites Moluccana Seed Oil), l'huile de graine de rosier rubigineux (nom INCI : Rosa

25 Rubiginosa Seed Oil), l'huile de graine de *Camellia Kissi* (nom INCI : Camellia Kissi Seed Oil), l'huile de graine de baobab (nom INCI : Adansonia Digitata Seed Oil), l'huile de baobab (nom INCI : Adansonia Digitata Oil), l'huile de graine de *Moringa* (nom INCI : Moringa Pterygosperma Seed Oil), l'huile de gaine de périlla (nom INCI : Perilla Ocymoides Seed Oil), l'huile de graine de ricin (nom INCI : Ricinus Communis Seed Oil),

30 l'huile de canola (nom INCI : Canola Oil), l'huile de graine de cassis (nom INCI : Ribes Nigrum Seed Oil), l'huile de graine de thé (nom INCI : Camellia Oleifera Seed Oil), l'huile de graine de framboise (nom INCI : Rubus Idaeus Seed Oil), l'huile de graine de crambe d'Abyssinie (nom INCI : Crambe Abyssinica Seed Oil), l'huile de graine d'égantier (nom INCI : Rosa Canina Seed Oil), l'huile de vipérine à feuilles de plantain (nom INCI : Echium

35 Plantagineum Seed Oil), l'huile de graine de tomate (nom INCI : Solanum Lycopersicum Seed Oil), l'huile essentielle d'amande amère (nom INCI : Prunus Amygdalus Amara

Kernel Oil), l'huile de graine de yuzu (nom INCI : Citrus Junos Seed Oil), l'huile de graine de courge (nom INCI : Cucurbita Pepo Seed Oil), l'huile de vison *Mustela Mustelidae* (nom INCI : Mustela Oil), l'huile de graine de dattier du désert (nom INCI : Balanites Roxburghii Seed Oil), l'huile de graine de *Brassica Napus* (nom INCI : Brassica Napus Seed Oil), l'huile de calophylle (nom INCI : Calophyllum Inophyllum Seed Oil), l'huile de graine de mure arctique (nom INCI : Rubus Chamaemorus Seed Oil), l'huile de graine de pin blanc du Japon (nom INCI : Pinus Pentaphylla Seed Oil), l'huile de graine de pastèque (nom INCI : Citrullus Lanatus Seed Oil), l'huile de graine de noix (nom INCI : Juglans Regia Seed Oil), l'huile de graine de nigelle (nom INCI : Nigella Sativa Seed Oil), l'huile de graine de carotte (nom INCI : Daucus Carota Sativa Seed Oil), l'huile de graine de *Coix Lacryma-jobi Ma-yuen* (nom INCI : Coix Lacryma-jobi Ma-yuen Seed Oil), l'huile de graine de *Coix Lacryma-jobi* (nom INCI : Coix Lachryma-jobi Seed Oil), le mélange de lipides de la farine de *Triticum Vulgare* (nom INCI : Triticum Vulgare Flour Lipids), le trihydroxyméthoxystéarine (nom INCI : Trihydroxymethoxystearin), le triheptanoïne (nom INCI : Triheptanoin), l'huile de graine de canneberge (nom INCI : Vaccinium Macrocarpon Seed Oil), l'huile de vanille (nom INCI : Vanilla Planifolia Fruit Oil), l'huile de graine de canneberge (nom INCI : Oxycoccus Palustris Seed Oil), l'huile d'Açaï (nom INCI : Euterpe Oleracea Fruit Oil), le triester d'huile de ricin hydrogénée et de l'acide isostéarique (nom INCI : Hydrogenated Castor Oil Triisostearate), l'huile de coton hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Cottonseed Oil), l'huile d'olive hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Olive Oil), l'huile d'arachide hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Peanut Oil), l'huile de soja hydrogénée (nom INCI : Hydrogenated Soybean Oil), l'huile extraite de jaune d'œuf de poule (nom INCI : Egg Yolk Oil), l'huile de noyau de noyau de pêche (nom INCI : Prunus Persica Kernel Oil), les glycérides d'huile de canola et de phytostérols (nom INCI : Phytosteryl Canola Glycerides), l'huile de graine de cassisier (nom INCI : Ribes Nigrum (Black Currant) Seed Oil), l'huile de graine de karanja (nom INCI : Pongamia Glabra Seed Oil) et l'huile de roucou (nom INCI : Roucou (Bixa orellana) Oil), l'extrait d'huile d'olive, notamment le phytosqualane, l'huile de rosier muscat, l'huile de coriandre, l'huile de lin, l'huile de chia, l'huile de fénugrec, l'huile de chanvre, et leurs mélanges.

De préférence, l'huile H2 est choisie parmi les huiles riches en acides gras polyinsaturés.

On entend par "acide gras insaturé" au sens de la présente invention, un acide gras comprenant au moins une double liaison. Il s'agit plus particulièrement d'acides gras à longues chaînes, c'est-à-dire pouvant posséder plus de 14 atomes de carbone. Les acides gras insaturés peuvent être sous forme acide, ou sous forme de sel, comme par

exemple leur sel de calcium, ou encore sous forme de dérivés, notamment d'ester(s) d'acide(s) gras.

De préférence, l'huile H2 est choisie parmi les huiles riches en acides gras à longues chaînes, c'est-à-dire pouvant posséder plus de 14 atomes de carbone, et mieux en acides gras insaturés comportant de 18 à 22 atomes de carbone, en particulier en acides gras ω -3 et ω -6. Ainsi, avantageusement, les huiles végétales sont choisies parmi les huiles d'onagre, de bourrache, de pépins de cassis, de chanvre, de noix, de soja, de tournesol, de germes de blé, de fénugrec, de rosier muscat, d'échium, d'argan, de baobab, de son de riz, de sésame, d'amande, de noisette, de chia, de lin, d'olive, d'avocat, de carthame, de coriandre, de colza (notamment *Brassica naptus*), et leurs mélanges.

De préférence, l'huile H2 est choisie parmi les huiles mates et non brillantes. Peut notamment être citée à ce titre l'huile de Moringa.

Selon un mode de réalisation, la teneur en huile(s) H2 dans la phase grasse est comprise entre 0% et 40%, de préférence entre 0,1% et 25%, et en particulier entre 1% et 20%, en poids par rapport au poids total de ladite phase grasse.

Selon un mode de réalisation, le ratio massique entre la quantité d'huile(s) H1 et la quantité d'huile(s) H2 va de 0,025 à 99,99, de préférence de 0,8 à 90, et en particulier de 2,5 à 80.

La phase grasse peut comprendre en outre au moins une autre huile différente des huiles H1 et H2.

Une émulsion selon l'invention de type huile-dans-eau peut comprendre de 0,0001% à 50%, de préférence de 0,1% à 40%, et mieux de 1% à 25%, en poids d'huile(s) par rapport au poids total de ladite émulsion.

Une émulsion selon l'invention de type eau-dans-huile peut comprendre de 50 % à 89,9%, de préférence de 55% à 80%, et mieux de 60% à 70%, en poids d'huile(s) par rapport au poids total de ladite émulsion.

Corps gras solides

Selon un mode de réalisation, les gouttes de la phase dispersée peuvent comprendre au moins un corps gras solides à température et pression ambiante choisis parmi les cires, les corps gras pâteux, les beurres, et leurs mélanges.

Cire(s)

Par « cire », on entend au sens de l'invention, 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 120°C.

Le protocole de mesure de ce point de fusion est décrit plus loin.

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

5 On peut notamment utiliser les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse
10 de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters, et leurs mélanges.

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} .

Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile
15 de lanoline hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST 2T-4S » par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE.

On peut également utiliser les cires obtenues par transestérification et
20 hydrogénation d'huiles végétales, telles que l'huile de ricin ou d'olive, comme les cires vendues sous les dénominations de Phytowax ricin 16L64[®] et 22L73[®] et Phytowax Olive 18L57 par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A-2792190.

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

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
30 alcoxydiméthicones tels que les produits commerciaux suivants : Abilwax 2428, 2434 et 2440 (GOLDSCHMIDT), ou VP 1622 et VP 1621 (WACKER), 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.

On peut également utiliser des cires hydrocarbonées modifiées par des
35 groupements siliconés ou fluorés comme par exemple : siliconyl candelilla, siliconyl beeswax et Fluorobeeswax de Koster Keunen.

Les cires peuvent également être choisies parmi les cires fluorées.

Beurre(s) ou corps gras pâteux

Par « beurre » (également appelé « corps gras pâteux ») au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible et comportant à la température de 25°C une fraction liquide et une fraction solide, et à pression atmosphérique (760 mm Hg). En d'autres termes, la température de fusion commençante du composé pâteux peut être inférieure à 25°C. La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 25°C peut représenter de 9% à 97 % en poids du composé. Cette fraction liquide à 25°C représente de préférence entre 15% et 85 %, de préférence encore entre 40 et 85 % en poids. De préférence, le ou les beurres présentent une température de fin de fusion inférieure à 60°C. De préférence, le ou les beurres présentent une dureté inférieure ou égale à 6 MPa.

De préférence, les beurres ou corps gras pâteux présentent à l'état solide une organisation cristalline anisotrope, visible par observations aux rayons X. 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 d'un pâteux ou d'une cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination "DSC Q2000" par la société TA Instruments.

Concernant la mesure de la température de fusion et la détermination de la température de fin de fusion, les protocoles de préparation des échantillons et de mesure sont les suivants : Un échantillon de 5 mg de corps gras pâteux (ou beurre) ou de cire préalablement chauffé à 80°C et prélevés sous agitation magnétique à l'aide d'une spatule également chauffée est placé dans une capsule hermétique en aluminium, ou creuset. Deux essais sont réalisés pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Les mesures sont réalisées sur le calorimètre mentionné ci-dessus. Le four est soumis à un balayage d'azote. Le refroidissement est assuré par l'échangeur thermique RCS 90. L'échantillon est ensuite soumis au protocole suivant en étant tout d'abord mis en température à 20°C, puis soumis à une première montée en température allant de 20°C à 80°C, à la vitesse de chauffe de 5°C/minute, puis est refroidi de 80°C à -80°C à une vitesse de refroidissement de 5°C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -80°C à 80°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 beurre 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. La température de fin de fusion correspond à la température à laquelle 95% de l'échantillon a fondu.

La fraction liquide en poids du beurre (ou corps gras pâteux) à 25°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 25°C sur l'enthalpie de fusion du beurre. L'enthalpie de fusion du beurre ou composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide.

Le beurre est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le beurre est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide. L'enthalpie de fusion du beurre est égale à l'intégrale de l'ensemble de la courbe de fusion obtenue à l'aide du calorimètre suscité, avec une montée en température de 5°C ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du beurre est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

L'enthalpie de fusion consommée à 25°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 25°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide. La fraction liquide du beurre mesurée à 32°C représente de préférence de 30% à 100 % en poids du composé, de préférence de 50% à 100%, de préférence encore de 60% à 100 % en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du beurre mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32°C. La fraction liquide du beurre mesurée à 32°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du beurre. L'enthalpie de fusion consommée à 32 °C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23 °C.

Concernant la mesure de la dureté, les protocoles de préparation des échantillons et de mesure sont les suivants : la composition selon l'invention ou le beurre est placé dans un moule de 75 mm de diamètre qui est rempli à environ 75% de sa hauteur. Afin de s'affranchir du passé thermique et de contrôler la cristallisation, le moule est placé à l'étuve programmable Vötsch VC0018 où il est tout d'abord mis en température à 80°C pendant 60 minutes, puis refroidi de 80°C à 0°C à une vitesse de refroidissement de 5°C/minute, puis laissé à la température stabilisée de 0°C pendant 60 minutes, puis soumis à une montée en température allant de 0°C à 20°C, à une vitesse de chauffe de 5°C/minute, puis laissé à la température stabilisée de 20°C pendant 180 minutes. La mesure de la force de compression est réalisée avec le texturomètre TA/TX2i de Swantech. Le mobile utilisé est choisi selon la texture : - mobile cylindrique en acier de 2 mm de diamètre pour les matières premières très rigides ; - mobile cylindrique en acier de

12 mm de diamètre pour les matières premières peu rigides. La mesure comporte 3 étapes : une 1ère étape après détection automatique de la surface de l'échantillon où le mobile se déplace à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénètre dans la composition selon l'invention ou le beurre à une profondeur de pénétration de 0,3 mm, le logiciel note la valeur de la force maximale atteinte ; une 2ème étape dite de relaxation où le mobile reste à cette position pendant une seconde et où on note la force après 1 seconde de relaxation ; enfin une 3ème étape dite de retrait où le mobile revient à sa position initiale à la vitesse de 1 mm/s et on note l'énergie de retrait de la sonde (force négative).

La valeur de la dureté mesurée lors de la première étape correspond à la force de compression maximale mesurée en Newton divisée par la surface du cylindre du texturomètre exprimée en mm² en contact avec le beurre ou la composition selon l'invention. La valeur de dureté obtenue est exprimée en méga-pascals ou MPa.

Le corps gras pâteux ou beurre peut être choisi parmi les composés synthétiques et les composés d'origine végétale. Un corps gras pâteux peut être obtenu par synthèse à partir de produits de départ d'origine végétale.

Le corps gras pâteux est avantageusement choisi parmi :

- la lanoline et ses dérivés tels que l'alcool de lanoline, les lanolines oxyéthylénées, la lanoline acétylée, les esters de lanoline tels que le lanolate d'isopropyle, les lanolines oxypropylénées,

- les composés siliconés polymères ou non-polymères comme les polydiméthysiloxanes de masses moléculaires élevées, les polydiméthysiloxanes à chaînes latérales du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, notamment les stéaryl diméthicones,

- les composés fluorés polymères ou non-polymères,

- les polymères vinyliques, notamment

- les homopolymères d'oléfines,

- les copolymères d'oléfines,

- les homopolymères et copolymères de diènes hydrogénés,

- les oligomères linéaires ou ramifiés, homo ou copolymères de (méth)acrylates d'alkyle ayant de préférence un groupement alkyle en C₈-C₃₀,

- les oligomères homo et copolymères d'esters vinyliques ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀,

- les oligomères homo et copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀,

- les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C₂-C₁₀₀, de préférence en C₂-C₅₀,

- les esters et les polyesters, et
- leurs mélanges.

Selon un mode préféré de l'invention le ou les beurres particuliers sont d'origine végétale tels que ceux décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (« Fats and Fatty Oils », A. Thomas, publié le 15/06/2000, D01: 10.1002/14356007.a10_173, point 13.2.2.2. Shea Butter, Borneo Tallow, and Related Fats (Vegetable Butters)).

On peut citer plus particulièrement les triglycérides en C10-C18 (nom INCI : C10-18 Triglycerides) comportant à la température de 25°C et à pression atmosphérique (760 mm Hg) une fraction liquide et une fraction solide, le beurre de karité, le beurre de Karité Nilotica (*Butyrospermum parkii*), le beurre de Galam, (*Butyrospermum parkii*), le beurre ou graisse de Bornéo ou tengkawang tallow (*Shorea stenoptera*), beurre de Shorea, beurre d'Illipé, beurre de Madhuca ou Bassia Madhuca longifolia, beurre de mowrah (*Madhuca Latifolia*), beurre de Katiau (*Madhuca mottleyana*), le beurre de Phulwara (*M. butyracea*), le beurre de mangue (*Mangifera indica*), le beurre de Murumuru (*Astrocaryum murumuru*), le beurre de Kokum (*Garcinia Indica*), le beurre d'Ucuuba (*Virola sebifera*), le beurre de Tucuma, le beurre de Painya (Kpangnan) (*Pentadesma butyracea*), le beurre de café (*Coffea arabica*), le beurre d'abricot (*Prunus Armeniaca*), le beurre de Macadamia (*Macadamia Temifolia*), le beurre de pépin de raisin (*Vitis vinifera*), le beurre d'avocat (*Persea gratissima*), le beurre d'olives (*Olea europaea*), le beurre d'amande douce (*Prunus amygdalus dulcis*), le beurre de cacao (*Theobroma cacao*) et le beurre de tournesol, le beurre sous le nom INCI Astrocaryum Murumuru Seed Butter, le beurre sous le nom INCI Theobroma Grandiflorum Seed Butter, et le beurre sous le nom INCI Irvingia Gabonensis Kernel Butter, les esters de jojoba (mélange de cire et d'huile de jojoba hydrogénée)(nom INCI : Jojoba esters) et les esters éthyliques de beurre de karité (nom INCI : Shea butter ethyl esters), et leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir le(s) corps gras solide(s) et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de l'émulsion selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée, notamment de manière à préserver l'intégrité de l'émulsion selon l'invention et notamment de l'écorce (ou membrane) des gouttes dispersées. Ces ajustements relèvent des compétences de l'homme du métier.

De préférence, une émulsion selon l'invention peut comprendre de 0% à 98,99% en poids, de préférence de 0,5% à 70% en poids, en particulier de 1% à 30% en poids, et mieux de 1% à 20% en poids, de corps gras solide(s) par rapport au poids total de la phase grasse.

Selon un mode de réalisation, la phase grasse a une viscosité comprise de 0,1 mPa.s à 1 000 000 mPa.s, de préférence de 0,5 mPa.s à 500 000 mPa.s, et mieux de 1 à 1000 mPa.s, telle que mesurée à 25°C. La mesure de la viscosité est typiquement réalisée selon le mode opératoire détaillé précédemment pour la mesure de la viscosité de l'émulsion.

Ecorce des gouttes

Comme mentionné précédemment, les gouttes d'une émulsion selon l'invention sont entourées d'une écorce (également désignée par le terme « membrane »).

Selon l'invention, les gouttes obtenues peuvent présenter une écorce très fine, notamment d'épaisseur inférieure à 1% du diamètre des gouttes.

L'épaisseur de l'écorce est ainsi de préférence inférieure à 1 μm et est trop faible pour être mesurée par des méthodes optiques.

Selon un mode de réalisation, l'épaisseur de l'écorce des gouttes est inférieure à 1 000 nm, notamment comprise de 1 à 500 nm, de préférence inférieure à 100 nm, avantageusement inférieure à 50 nm, préférentiellement inférieure à 10 nm.

La mesure de l'épaisseur de l'écorce des gouttes de l'invention peut être effectuée par la méthode de diffusion de neutrons aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering), telle que mise en œuvre dans Sato et al. J. Chem. Phys. 111, 1393-1401 (2007).

Pour cela, les gouttes sont produites en utilisant de l'eau deutérée, puis sont lavées trois fois avec une huile deutérée, comme par exemple une huile deutérée de type hydrocarboné (octane, dodécane, hexadécane).

Après lavage, les gouttes sont ensuite transférées dans la cellule de Neutrons afin de déterminer le spectre $I(q)$; q étant le vecteur d'onde.

A partir de ce spectre, on applique les traitements analytiques classiques (REF) afin de déterminer l'épaisseur de l'écorce hydrogénée (non deutérée).

Selon un mode de réalisation, l'écorce entourant les gouttes de la phase dispersée est rigidifiée, ce qui confère notamment une bonne résistance aux gouttes et diminue, voire empêche, leur coalescence.

Cette écorce est typiquement formée par coacervation, c'est-à-dire par précipitation de polymères chargés de charges opposées. Au sein d'un coacervat, les liaisons liant les polymères chargés entre eux sont de type ionique, et sont généralement plus fortes que des liaisons présentes au sein d'une membrane de type tensioactif.

L'écorce est formée par coacervation d'au moins deux polymères chargés de polarité opposée (ou polyélectrolyte) et de préférence en présence d'un premier polymère, de type cationique, et d'un deuxième polymère, différent du premier polymère,

de type anionique. Ces deux polymères jouent le rôle d'agents de rigidification de la membrane.

La formation du coacervat entre ces deux polymères est généralement provoquée par une modification des conditions du milieu réactionnel (température, pH, concentration en réactifs, etc.). La réaction de coacervation résulte de la neutralisation de ces deux polymères chargés de polarités opposées et permet la formation d'une structure membranaire par interactions électrostatiques entre le polymère anionique et le polymère cationique. La membrane ainsi formée autour de chaque goutte forme typiquement une écorce qui encapsule totalement le cœur de la goutte et isole ainsi le cœur de la goutte de la phase continue.

Polymère anionique

La phase aqueuse, notamment la phase aqueuse continue, comprend au moins un polymère anionique.

Dans le cadre de la présente description, on entend par "polymère anionique" (ou "polymère de type anionique") un polymère comportant des fonctions chimiques de type anionique. On peut aussi parler de polyélectrolyte anionique.

Par "fonction chimique de type anionique", on entend une fonction chimique AH capable de céder un proton pour donner une fonction A^- . Selon les conditions du milieu dans lequel il se trouve, le polymère de type anionique comporte donc des fonctions chimiques sous forme AH, ou bien sous forme de sa base conjuguée A^- .

Comme exemple de fonctions chimiques de type anionique, on peut citer les fonctions acides carboxyliques $-COOH$, éventuellement présentes sous forme d'anion carboxylate $-COO^-$.

Comme exemple de polymère de type anionique, on peut citer tout polymère formé par la polymérisation de monomères dont au moins une partie porte des fonctions chimiques de type anionique, tel que des fonctions acide carboxylique. De tels monomères sont par exemple l'acide acrylique, l'acide maléique, ou tout monomère éthyléniquement insaturé comportant au moins une fonction acide carboxylique. Il peut par exemple s'agir de polymère anionique comprenant des unités monomères comportant au moins une fonction chimique de type acide carboxylique.

De préférence, le polymère anionique est hydrophile, c'est-à-dire soluble ou dispersible dans l'eau. Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « hydrophile », la propriété selon laquelle un corps donné est compatible avec de l'eau ou un solvant polaire, c'est-à-dire peut accepter de l'eau ou ledit solvant, pour former avec eux une phase homogène, par exemple une solution.

Parmi les exemples de polymère anionique appropriés à la mise en œuvre de l'invention, on peut citer les copolymères d'acide acrylique ou d'acide maléique et d'autres monomères, tels que l'acrylamide, les acrylates d'alkyle, les acrylates d'alkyle en C₅-C₈,
5 les acrylates d'alkyle en C₁₀-C₃₀, les méthacrylates d'alkyle en C₁₂-C₂₂, les méthacrylates méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'hydroxyester, les acrylates crosspolymères.

Selon un mode de réalisation, le polymère anionique selon l'invention est un carbomère ou un copolymère réticulé acrylates/C₁₀₋₃₀ alkyl acrylate. De préférence, le polymère anionique selon l'invention est un carbomère.

10 Selon un mode de réalisation, l'écorce des gouttes comprend au moins un polymère anionique, tel que par exemple un carbomère.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par "carbomère", un homopolymère éventuellement réticulé, issu de la polymérisation de l'acide acrylique. Il s'agit donc d'un poly(acide acrylique) éventuellement réticulé.

15 Parmi les carbomères de l'invention, on peut citer ceux commercialisés sous les noms Tego®Carbomer 340FD de Evonik, Carbopol® 981 de Lubrizol, Carbopol ETD 2050 de Lubrizol, ou encore Carbopol Ultrez 10 de Lubrizol.

Selon un mode de réalisation, on entend par "carbomère" ou "carbomer" ou "Carbopol®" un polymère d'acide acrylique de haut poids moléculaire réticulé avec du
20 sucrose allylique ou des éthers allyliques de pentaérythritol (handbook of Pharmaceutical Excipients, 5^{ème} Edition, pIII). Par exemple, il s'agit du Carbopol®910, du Carbopol®934, Carbopol®934P, du Carbopol®940, du Carbopol®941, du Carbopol®71G, du Carbopol®980, du Carbopol®971P ou du Carbopol®974P. Selon un mode de réalisation, la viscosité dudit carbomère est comprise entre 4 000 et 60 000 cP à 0,5% w/w.

25 Les carbomères ont d'autres dénominations : acides polyacryliques, polymères carboxyviniliques ou carboxy polyéthylènes.

Une émulsion selon l'invention peut comprendre de 0,01% à 5%, de préférence de 0,05% à 2%, et préférentiellement de 0,10% à 0,5%, en poids de polymère(s) anionique(s), notamment de carbomère(s), par rapport au poids total de ladite émulsion.

30 Selon l'invention, le polymère anionique peut également être un copolymère réticulé acrylates/C₁₀₋₃₀ alkyl acrylate (nom INCI : acrylates/C₁₀₋₃₀ alkyl acrylate Crosspolymer) tel que défini ci-dessus.

Selon l'invention, les émulsions selon l'invention peuvent comprendre un carbomère et un copolymère réticulé acrylates/C₁₀₋₃₀ alkyl acrylate.

La phase aqueuse selon l'invention peut également comprendre au moins un polymère réticulé ou au moins un copolymère réticulé, ledit polymère réticulé ou copolymère réticulé comprenant au moins une unité dérivée de la polymérisation d'un des monomères suivants : acide acrylique ou méthacrylique, acrylate ou méthacrylate d'alkyle

5 comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, ou leurs sels.

La phase aqueuse peut également comprendre un mélange de polymères réticulés ou un mélange de copolymères réticulés ou encore un mélange de polymère(s) réticulé(s) et de copolymère(s) réticulé(s).

Selon l'invention, le terme "unité dérivée de la polymérisation d'un monomère" signifie que le polymère ou copolymère est un polymère ou copolymère obtenu par polymérisation ou copolymère dudit monomère.

10

Selon un mode de réalisation, le polymère réticulé ou le copolymère réticulé est un polyacrylate réticulé.

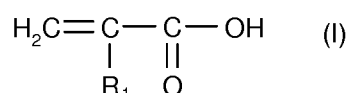
Les copolymères et polymères réticulés de l'invention sont anioniques.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est un copolymère d'acide carboxylique insaturé et de carboxylate insaturé d'alkyle en C₁₋₃₀, de préférence en C_{1-C₄}. Un tel copolymère comporte au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyle (C_{1-C₃₀}) d'acide carboxylique insaturé.

15

De préférence, ces copolymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (I) suivante :

20



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

25

et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyle (C_{1-C₃₀}) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (II) 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 C_{1-C₃₀}, et de préférence en C_{1-C₄}.

Parmi ce type de copolymères, on utilisera plus particulièrement ceux formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

35

(i) essentiellement de l'acide acrylique,

(ii) un ester de formule (II) décrite ci-dessus et dans laquelle R_2 désigne H ou CH_3 , R_3 désignant un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

(iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le triméthylolpropane tri(méth)acrylate, diallyl itaconate, diallyl fumarate, diallyl maléate, zinc (meth)acrylate, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, le méthylène-bis-acrylamide, et l'huile de ricin.

Selon un mode de réalisation, le polymère réticulé ou le copolymère réticulé est un polymère ou copolymère d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, et/ou d'acrylate d'alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et/ou de méthacrylate d'alkyle comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, le copolymère réticulé est un copolymère réticulé d'acide méthacrylique et d'acrylate d'alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence 2 atomes de carbone.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « copolymère réticulé d'acide méthacrylique et d'acrylate d'alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbones », un copolymère réticulé résultant de la polymérisation d'un monomère d'acide méthacrylique et d'un monomère d'acrylate d'alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbones.

De préférence, dans ce copolymère, l'acide méthacrylique représente de 20% à 80% en poids, de préférence de 35% à 65% en poids du poids total du copolymère.

De préférence, dans ce copolymère, l'acrylate d'alkyle représente de 15% à 80% en poids, de préférence de 35% à 65% en poids du poids total du copolymère.

En particulier, l'acrylate d'alkyle est choisi parmi le méthacrylate d'alkyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle.

Selon un mode de réalisation, le polymère réticulé ou le copolymère réticulé selon l'invention, présent dans la phase aqueuse, est choisi dans le groupe constitué des polymères ou copolymères suivants : Acrylates Copolymer, Acrylates crosspolymer-4, Acrylates crosspolymer-3, Polyacrylate-2 Crosspolymer et Polyacrylate-14 (noms INCI).

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement, selon la présente invention, les produits vendus par la société LUBRIZOL sous les dénominations commerciales Fixate Superhold (nom INCI = Polyacrylate-2 Crosspolymer), Fixate Freestyle Polymer (nom INCI = Acrylates crosspolymer-3), Carbopol® Aqua SF1 (nom INCI = Acrylates copolymer) et Carbopol® Aqua SF2 (nom INCI = Acrylates crosspolymer-4).

De préférence, le copolymère réticulé est le Carbopol® Aqua SF1 (nom INCI = Acrylates copolymer).

Selon un mode de réalisation, le copolymère réticulé est choisi parmi les copolymères réticulés d'acide acrylique ou méthacrylique et d'acrylates d'alkyle
5 comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon l'invention, une émulsion selon l'invention peut comprendre de 0,1% à 10% en poids, de préférence de 0,5% à 8% en poids, et préférentiellement de 1% à 3% en poids de polymère réticulé ou copolymère réticulé par rapport au poids total de ladite émulsion.

10 Les émulsions selon l'invention peuvent comprendre un carbomère et un copolymère réticulé Carbopol® Aqua SF1 (nom INCI = Acrylates copolymer).

Polymère cationique

La phase grasse, notamment la phase grasse dispersée, comprend au moins un
15 polymère cationique.

Selon un mode de réalisation, les gouttes, et notamment l'écorce desdites gouttes, comprennent en outre un polymère de type cationique. Elles peuvent également comprendre plusieurs polymères de type cationique. Ce polymère cationique est celui mentionné ci-dessus qui forme l'écorce par coacervation avec le polymère anionique.

20 Dans le cadre de la présente demande, et sauf mention contraire, on entend par "polymère cationique" (ou "polymère de type cationique") un polymère comportant des fonctions chimiques de type cationique. On peut aussi parler de polyélectrolyte cationique.

De préférence, le polymère cationique est lipophile ou liposoluble.

Dans le cadre de la présente demande, et sauf mention contraire, par "fonction chimique de type cationique", on entend une fonction chimique B capable de capter un
25 proton pour donner une fonction BH^+ . Selon les conditions du milieu dans lequel il se trouve, le polymère de type cationique comporte donc des fonctions chimiques sous forme B, ou bien sous forme BH^+ , son acide conjugué.

Comme exemple de fonctions chimiques de type cationique, on peut citer les
30 fonctions amine primaire, secondaire et tertiaire, éventuellement présentes sous forme de cations ammoniums.

Comme exemple de polymère cationique, on peut citer tout polymère formé par la polymérisation de monomères dont au moins une partie porte des fonctions chimiques de type cationique, tel que des fonctions amine primaire, secondaire ou tertiaire.

35 De tels monomères sont par exemple l'aziridine, ou tout monomère éthyléniquement insaturé comportant au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire.

Parmi les exemples de polymères cationiques appropriés à la mise en œuvre de l'invention, on peut citer l'amodiméthicone, dérivé d'un polymère silicone (polydiméthylsiloxane, aussi appelé diméthicone), modifié par des fonctions amines primaire et amine secondaire.

5 On peut également citer des dérivés de l'amodiméthicone, comme par exemple des copolymères de l'amodiméthicone, l'aminopropyl diméthicone, et plus généralement des polymères silicones linéaires ou ramifiés comportant des fonctions amines.

On peut citer le copolymère de bis-isobutyl PEG-14/amodiméthicone, le Bis (C13-15 Alkoxy) PG-Amodimethicone, le Bis-Cetearyl Amodimethicone et le bis-hydroxy/méthoxy
10 amodiméthicone.

On peut également citer les polymères de type polysaccharide comprenant des fonctions amines, tel que le chitosan ou les dérivés de gomme guar (chlorure d'hydroxypropyltrimonium guar).

On peut également citer les polymères de type polypeptide comprenant des
15 fonctions amines, tel que la polylysine.

On peut également citer les polymères de type polyéthylèneimine comprenant des fonctions amines, tel que la polyéthylèneimine linéaire ou branchée.

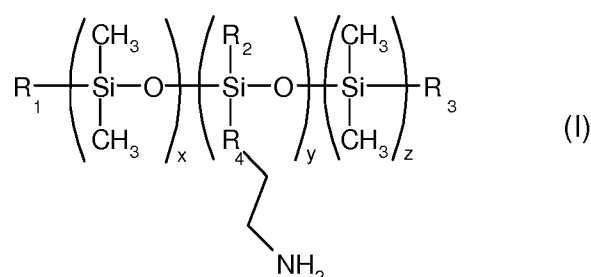
Selon un mode de réalisation, les gouttes, et notamment l'écorce desdites gouttes, comprennent un polymère cationique qui est un polymère silicone modifié par une
20 fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, tel que l'amodiméthicone.

Selon un mode de réalisation, les gouttes, et en particulier l'écorce desdites gouttes, comprennent de l'amodiméthicone.

Selon un mode de réalisation préféré, l'amodiméthicone ne contient pas de cyclométhicone, tel que par exemple le cyclotétrasiloxane ou le cyclopentasiloxane.

25 Selon un mode de réalisation, la viscosité du polymère cationique, et notamment de l'amodiméthicone, est comprise de 200 mPa.s à 50 000 mPa.s, de préférence de 500 mPa.s à 10 000 mPa.s, et encore plus préférentiellement de 800 à 4 000 mPa.s telle que mesurée à 25°C.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le polymère cationique
30 répond à la formule (I) suivante :



35 dans laquelle :

24

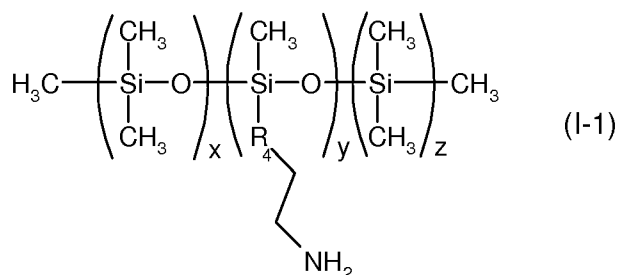
- R_1 , R_2 et R_3 , indépendamment les uns des autres, représentent OH ou CH_3 ;
- R_4 représente un groupe $-\text{CH}_2-$ ou un groupe $-\text{X}-\text{NH}-$ dans lequel X est un radical alkylène divalent en C3 ou C4 ;
- x est un nombre entier compris entre 10 et 5 000, de préférence entre 30 et 1 000, et mieux entre 80 et 300 ;
- y est un nombre entier compris entre 2 et 1 000, de préférence entre 4 et 100, et mieux entre 5 et 20 ; et
- z est un nombre entier compris entre 0 et 10, de préférence entre 0 et 1, et mieux est égal à 1.

Dans la formule (I) susmentionnée, lorsque R_4 représente un groupe $-\text{X}-\text{NH}-$, X est relié à l'atome de silicium.

Dans la formule (I) susmentionnée, R_1 , R_2 et R_3 représentent de préférence CH_3 .

Dans la formule (I) susmentionnée, R_4 est de préférence un groupe $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le polymère cationique répond à la formule (I-1) suivante :



dans laquelle :

- R_4 est tel que défini précédemment, et est de préférence un groupe $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$;
- x est un nombre entier compris entre 80 et 300, de préférence entre 100 et 200 ;
- y est un nombre entier compris entre 5 et 20, de préférence entre 5 et 15 ; et
- z est un nombre entier compris entre 0 et 1, et de préférence égal à 1.

Selon un mode de réalisation, dans la formule (I-1) susmentionnée, R_4 est un groupe $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$, z égal à 1, x est compris entre 80 et 300, et y est compris entre 5 et 15.

Selon un mode de réalisation, dans la formule (I-1) susmentionnée, R_4 un groupe $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$, z égal à 1, x est compris entre 100 et 200, et y est compris entre 5 et 15.

Selon un mode de réalisation, dans la formule (I-1) susmentionnée, R_4 un groupe $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$, z égal à 1, x est compris entre 100 et 150, et y est compris entre 5 et 12.

Selon un mode de réalisation, la quantité de fonctions amines présente dans (ou portée/apportée par) le polymère cationique, et notamment dans l'amodiméthicone, est comprise entre 0,01 et 12,3, de préférence entre 0,1 et 8, plus préférentiellement entre 0,5 et 4, mmol, voire entre 0,5 et 2 mmol, par gramme de polymère cationique.

5 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « la quantité de fonctions amines présentes dans (ou apportée par) le polymère cationique », la quantité de fonctions amines portées par le polymère cationique.

Pour des raisons évidentes, les fonctions amines apportées par le polymère cationique considérées sont celles aptes à réagir avec le polymère anionique, en particulier avec les groupes (ou fonctions) carboxyliques portés par ledit polymère anionique. Il s'agit de préférence des fonctions amines présentes sur les chaînes ramifiées du polymère cationique.

Ainsi, avantageusement, au moins 50%, de préférence au moins 60%, en particulier au moins 70%, mieux au moins 80%, de préférence au moins 90%, et tout particulièrement au moins 99%, des fonctions amines portées par le polymère cationique sont aptes à réagir avec le polymère anionique, en particulier avec les groupes carboxyliques portés par ledit polymère anionique.

Afin d'assurer un pontage efficace entre les fonctions amines du polymère cationique et la/les fonction(s) carboxylique(s) du polymère anionique, et comme indiqué précédemment, un polymère cationique selon l'invention comprend au moins deux fonctions amines. A cet égard et de préférence, un polymère cationique selon l'invention comprend au moins deux fonctions amines localisées sur des chaînes ramifiées différentes dudit polymère cationique. En d'autres termes, un polymère cationique selon l'invention comprend au moins deux chaînes ramifiées, identiques ou différentes, chaque chaîne ramifiée comprenant au moins une fonction amine apte à réagir avec le polymère anionique, en particulier avec au moins un groupe carboxylique porté par ledit polymère anionique.

Selon un mode de réalisation, le polymère cationique, et notamment l'amodiméthicone, présente une viscosité comprise de 200 mPa.s à 50 000 mPa.s et/ou la quantité de fonctions amines présentes dans ledit polymère cationique est comprise entre 0,01 et 12,3, de préférence entre 0,1 et 10,0, mieux entre 0,5 et 4,0 et en particulier entre 1,0 et 3,0 mmol par gramme dudit polymère cationique.

De préférence, le polymère cationique, et notamment l'amodiméthicone, présente une viscosité comprise de 700 mPa.s à 4 000 mPa.s et/ou la quantité de fonctions amines présentes dans ledit polymère cationique est comprise entre 0,5 et 3,0 mmol par gramme dudit polymère cationique.

Méthode de détermination de la quantité en fonctions amines présente dans le polymère cationique, notamment l'amodiméthicone

La quantité de fonctions amines présentes dans le polymère cationique peut
5 notamment être mesurée selon la méthode suivante :

Paramètres

Sauf indication contraire, effectuer le test décrit ci-après en conditions ambiantes, à savoir à température ambiante (25 ° C) et à 30% - 70% d'humidité relative.

Sécher du tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS) (No CAS 77-86-1) à 110 ° C
10 pendant 2 heures minimum et refroidir sur une semaine.

Méthode

Préparation de la solution de solvant (i.e. solution A)

Mesurer 1000 ml de toluène de qualité HPLC dans une bouteille de couleur ambrée.

Ajouter 10 ml d'eau distillée.

15 Ajouter 990 ml d'alcool isopropylique.

Fermer la bouteille et mélanger doucement la solution pendant environ une minute.

On obtient ainsi la solution A.

Vérifier que la solution A est légèrement acide (pH ~ 5) en ajoutant 3 gouttes d'une
20 solution d'indicateur pourpre de bromocrésol à une aliquote de 100 ml de la solution A.

Agiter pendant environ 30 secondes.

La solution de solvant devrait apparaître jaune / vert après mélange.

Préparation de 0,5% d'une solution d'indicateur vert de Bromocrésol (i.e. solution B)
25

Mesurer dans une bouteille 0,50 ± 0,01 grammes d'un colorant vert de bromocrésol.

Ajouter 100 ml d'éthanol.

Fermer la bouteille et agiter vigoureusement.

On obtient ainsi la solution B.

Titrage d'une solution d'HCl (i.e. solution C)

Mesurer une quantité appropriée en TRIS. Enregistrer la masse de TRIS **M1**.

NOTE : avec de l'HCl 0,1 N, ajouter environ 0,2 grammes de TRIS séché; avec de
l'HCl 1 N, ajouter environ 1,8 grammes de TRIS séché.

35 Ajouter 100 ml d'eau déminéralisée.

Ajouter 3 gouttes de solution B.

Agiter pendant environ 3 minutes.

REMARQUE: la solution de TRIS devrait apparaître bleue après agitation.

Positionner une burette de 25 ml.

Remplir la burette d'une solution standard d'HCl. Purger le haut de la burette de l'air en permettant à environ 1,0 ml d'HCl de s'écouler à travers le haut de la burette.

La lecture de la solution standard d'HCl dans la burette doit être comprise entre 0,00 ~ 1,00 ml.

Enregistrer le volume d'HCl dans la burette **V1**.

Commencer le titrage en ajoutant la solution standard d'HCl par addition de 0,5 ml à la solution TRIS tout en agitant ladite solution TRIS avec un agitateur magnétique.

Approcher du point final de la titration avec prudence en ajoutant lentement de petites gouttes de solution standard d'HCl à la solution TRIS jusqu'à ce que la couleur de la solution TRIS change du bleu au jaune et reste jaune pendant au moins 60 secondes.

NOTE: La couleur de la solution TRIS peut changer temporairement du bleu au vert à proximité de l'endroit où le titrant est ajouté. Comme produit de titrage, le changement de couleur de la solution TRIS deviendra plus dispersé et durera plus longtemps. Le titrage est terminé lorsque couleur de la solution TRIS vire au jaune par ajout de la dernière goutte de réactif et le changement de couleur persiste pendant au moins 60 secondes.

Enregistrer le volume final d'HCl dans la burette **V2**.

Répétez jusqu'à ce que trois titrages réussis soient achevés.

Titration du polymère cationique

Mesurer 0,05 à 5 grammes du polymère cationique considéré, notamment d'amodiméthicone, en fonction de la teneur en amine dans ledit polymère cationique.

Enregistrer la masse du polymère cationique **M2**.

Ajouter 50 ml de la solution A.

NOTE: Si le polymère cationique ne se dissout pas dans la solution A, ajouter d'abord l'isopropanol puis le toluène et l'eau en rapport approprié.

Ajouter 3 gouttes de la solution B.

On obtient ainsi la solution D.

Mélanger la solution D pendant 5 minutes minimum ou jusqu'à ce que la solution D semble homogène.

REMARQUE: la solution D devrait passer du bleu au vert après agitation.

Positionner une burette de 25 ml.

Remplir la burette d'une solution standard d'HCl. Purger le haut de la burette de l'air en permettant à environ 1,0 ml d'HCl de s'écouler à travers le haut de la burette.

La lecture de la solution standard d'HCl dans la burette doit être comprise entre 0,00 ~ 1,00 ml.

5 Enregistrer le volume de la solution standard d'HCl dans la burette **V3**.

Commencez le titrage en ajoutant à la solution D ci-dessus la solution standard d'HCl par additions de 0,5 ml tout en agitant la solution D avec un agitateur magnétique.

Approcher du point final de titration avec prudence en ajoutant lentement de petites gouttes de solution standard d'HCl jusqu'à ce que la couleur de la solution D passe du
10 bleu au jaune et reste jaune pendant au moins 60 secondes.

NOTE: La couleur de la solution D va changer temporairement du bleu au jaune ou vert à proximité de l'endroit où le titrant est ajouté. Dans certains échantillons, la couleur peut changer du bleu au violet au jaune. Le titrage est terminé lorsque la couleur de la solution D vire au jaune en ajoutant dernière goutte de réactif et le changement de
15 couleur persiste pendant au moins 60 secondes.

Enregistrer le volume final de solution standard d'HCl dans la burette comme **V4**.

Calculs

Calcul de la normalité de la solution standard de l'acide chlorhydrique :

20
$$N = \frac{M_1}{(0.12114)(V_2 - V_1)}$$

N = normalité de l'HCl, en N

M1 = masse du TRIS, en grammes

V1 = volume initial de solution standard d'HCl dans la burette, en mL

V2 = volume final de solution standard d'HCl dans la burette, en mL

25

Calcul de la teneur en groupes amine (en millimole d'amine / gramme de polymère cationique)

$$Amine = \frac{N \times (V_4 - V_3)}{M_2}$$

M2 = masse du polymère cationique, en grammes

30 V3 = volume initial de solution standard d'HCl dans la burette, en mL

V4 = volume final de solution standard d'HCl dans la burette, en mL

N = signifie la normalité de la solution étalon d'HCl dans la burette, en N

Formules

Calcul de la normalité de la solution standard d'HCl (N):

$$N(eq/L) = (gram\ de\ TRIS) \left(\frac{1\ mole\ TRIS}{121.135\ g\ TRIS} \right) \times \left(\frac{1\ eq\ TRIS}{1\ mole\ TRIS} \right) \times \left(\frac{1\ eq\ HCl}{1\ eq\ TRIS} \right) \\ \times \left(\frac{1}{mL\ HCl} \right) \times \left(\frac{1000\ mL}{1\ L} \right)$$

Calcul de la teneur en amine (en millimole / gramme de polymère cationique):

$$Amine\ millimole/gram = (mL\ de\ HCl) \times \left(\frac{eq\ d'HCl}{L\ d'HCl} \right) \times \left(\frac{1}{gram} \right) \times \left(\frac{1\ mole\ Amine}{1\ eq\ d'HCl} \right) \\ \times \left(\frac{1\ L\ HCl}{1000\ mL\ HCl} \right) \times \left(\frac{1000\ mmole\ Amine}{1\ mole\ amine} \right)$$

Méthode de détermination de la quantité en fonctions amines apportées par le polymère cationique, notamment l'amodiméthicone, dans la phase grasse

Partant d'un polymère cationique spécifique, l'homme du métier est en mesure de procéder aux calculs appropriés pour déterminer la quantité requise en polymère cationique considéré pour satisfaire aux exigences en termes de quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique dans la phase grasse telle que visée dans la présente invention.

On peut à ce titre citer la méthode de calcul suivante :

$$Q = A \times T$$

où:

- Q représente la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique dans la phase grasse (en $\mu\text{mol/g}$),

A représente le pourcentage massique du polymère cationique considéré dans la phase grasse, et

T représente le taux de fonctions amines portées par ledit polymère cationique considéré (en $\mu\text{mol/g}$ de polymère cationique), notamment obtenu par la méthode décrite ci-dessus.

Le polymère cationique selon l'invention peut être l'un des produits commerciaux suivants : CAS 3131 de Nusil, KF 8005 S ou KF 8004 de Shin Etsu, Silsoft AX ou SF 1708 de Momentive et DC 8500, DC 2-2078 ou DC 2-8566 de Dow Corning.

Le polymère cationique selon l'invention peut être une amodiméthicone tel que, par exemple, l'un des produits commerciaux suivants : CAS 3131 de Nusil, KF 8005 S ou KF 8004 de Shin Etsu, SF 1708 de Momentive et DC 2-8566 de Dow Corning.

Selon un mode de réalisation, une amodiméthicone selon l'invention est
5 distincte/différente d'une huile telle que celles décrites précédemment et susceptibles de composer la phase grasse des gouttes d'une émulsion selon l'invention.

Avantageusement, chaque goutte d'une émulsion selon l'invention peut comprendre de 0,01% à 10%, de préférence de 0,05% à 5% en poids de polymère(s) cationique(s), notamment d'amodiméthicone(s), par rapport au poids total de la phase grasse.

10 Selon l'invention, l'émulsion de l'invention peut comprendre de 0,01% à 5%, de préférence de 0,01% à 2%, et préférentiellement de 0,02% à 0,5% en poids de polymère(s) cationique(s), notamment d'amodiméthicone(s), par rapport au poids total de ladite émulsion. En particulier, l'émulsion susmentionnée peut comprendre de 0,020% à 0,1% en poids de polymère(s) cationique(s) par rapport au poids total de ladite émulsion.

Phase aqueuse

Une émulsion selon l'invention comprend une phase aqueuse, notamment une phase aqueuse continue, de préférence sous forme d'un gel.

15 Outre le polymère anionique tel que défini ci-dessus, la phase aqueuse des émulsions selon l'invention comprend de l'eau.

Outre l'eau distillée ou déionisée, une eau convenant à l'invention peut être aussi une eau de source naturelle ou une eau florale.

Selon un mode de réalisation, le pourcentage massique d'eau de la phase aqueuse, notamment de la phase aqueuse continue, est d'au moins 40%, et mieux au moins 50%,
25 notamment compris entre 70% et 98%, préférentiellement compris entre 75% et 95%, par rapport à la masse totale de ladite phase aqueuse.

Une émulsion selon l'invention de type huile-dans-eau peut comprendre au moins 20%, de préférence au moins 30%, en particulier au moins 40%, et mieux au moins 50% en poids d'eau par rapport au poids total de ladite émulsion.

30 Une émulsion selon l'invention de type eau-dans-huile peut comprendre moins de 50%, de préférence moins de 40%, en particulier moins de 30%, mieux moins de 20%, voire moins de 10%, en poids d'eau par rapport au poids total de ladite émulsion.

De préférence, les émulsions selon l'invention de type huile-dans-eau comprennent au moins 75% en poids de phase aqueuse.

35 La phase continue aqueuse de l'émulsion selon l'invention peut en outre comprendre au moins une base. Elle peut comprendre une base unique ou un mélange

de plusieurs bases différentes. La présence d'au moins une base dans ladite phase continue aqueuse contribue notamment à rehausser la viscosité de cette dernière.

Selon un mode de réalisation, la base présente dans la phase continue aqueuse est une base minérale.

5 Selon un mode de réalisation, la base minérale est choisie dans le groupe constitué des hydroxydes des métaux alcalins et des hydroxydes des métaux alcalino-terreux.

De préférence, la base minérale est un hydroxyde de métaux alcalins, et notamment NaOH.

10 Selon un mode de réalisation, la base présente dans la phase continue aqueuse est une base organique. Parmi les bases organiques, on peut citer par exemple l'ammoniaque, la pyridine, la triéthanolamine, l'aminométhylpropanol, ou encore la triéthylamine.

15 Une émulsion de type huile-dans-eau selon l'invention peut comprendre de 0,01% à 10% en poids, de préférence de 0,01% à 5% en poids, et préférentiellement de 0,02% à 1% en poids de base, de préférence de base minérale, et notamment de NaOH, par rapport au poids total de ladite émulsion.

Gélifiant(s)

20 Selon la fluidité de l'émulsion que l'on souhaite obtenir, on peut incorporer dans l'émulsion selon l'invention un ou plusieurs gélifiants différents des polymères cationique et anionique décrits précédemment.

Ainsi, dans une émulsion selon l'invention, la phase aqueuse peut comprendre au moins un gélifiant et/ou la phase grasse peut comprendre un gélifiant, différent(s) du polymère anionique et du polymère cationique.

25 De préférence, la phase aqueuse, notamment continue, peut comprendre à titre de gélifiant au moins un copolymère réticulé tel que décrit ci-dessus, et en particulier le Carbopol® Aqua SF1 (nom INCI = Acrylates copolymer).

Composé(s) additionnel(s)

30 Les émulsions de l'invention peuvent en outre comprendre des poudres, des paillettes, des colorants, des conservateurs, des humectants, des stabilisateurs, des chélateurs, des émollients etc... ou tout additif cosmétique usuel, et leurs mélanges.

35 Les émulsions selon l'invention peuvent encore comprendre au moins un actif, de préférence choisi parmi les agents hydratants, les agents cicatrisants, les agents dépigmentants, les filtres UV, les agents desquamants, les agents antioxydants, les actifs stimulant la synthèse des macromolécules dermiques et/ou épidermiques, les agents

dermodécontractants, les agents anti-transpirants, les agents anti-âge, les agents parfumant, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, une émulsion selon l'invention est dénuée d'agent parfumant.

5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir le(s) composé(s) additionnel(s) et/ou leur quantité en fonction de de la nature aqueuse ou grasse de la phase considérée et/ou de telle manière que (i) les propriétés avantageuses d'une émulsion selon l'invention et (ii) l'intégrité des gouttes formant ladite émulsion ne soient pas ou substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée. Ces ajustements relèvent des compétences de
10 l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, les émulsions de l'invention, en particulier de type huile-dans-eau, comprennent de la glycérine. De préférence, les émulsions de l'invention comprennent au moins 5% en poids de glycérine par rapport au poids total desdites émulsions. En effet, au-delà de la texture, les émulsions selon l'invention apportent un
15 autre avantage par rapport aux émulsions « classiques » car elles permettent d'utiliser de la glycérine, qui plus est dans des teneurs élevées.

Elles peuvent en particulier comprendre de la glycérine en une teneur supérieure ou égale à 10%, supérieure ou égale à 20%, supérieure ou égale à 30%, supérieure ou égale à 40%, voire jusqu'à 50%, en poids, par rapport au poids total de ladite émulsion.

20 Pour des raisons évidentes, la glycérine est présente au niveau de la phase aqueuse d'une émulsion selon l'invention.

Procédé de préparation

Les émulsions selon l'invention peuvent être préparées par différents procédés.

25 Ainsi, les émulsions selon l'invention présentent l'avantage de pouvoir être préparées selon un procédé simple « non-microfluidique », à savoir par simple émulsification.

Comme dans une émulsion classique, une solution aqueuse et une solution grasse sont préparées séparément. C'est l'ajout sous agitation de la phase grasse dans la phase
30 aqueuse qui crée l'émulsion directe.

Les émulsions selon l'invention peuvent également être préparées selon un procédé microfluidique, notamment comme décrit dans les demandes internationales WO 2012/120043 ou WO 2015/055748.

35 Selon ce mode de réalisation, les gouttes obtenues par ce procédé microfluidique présentent une distribution de taille uniforme. De préférence, la phase dispersée de

l'invention est constituée d'une population de gouttes monodispersées, notamment telles qu'elles possèdent un diamètre moyen $\overline{D}$ compris de 500 μm à 3000 μm et un coefficient de variation Cv inférieur à 10%, voire inférieur à 3%.

Dans le cadre de la présente description, on entend par "gouttes monodispersées" le fait que la population de gouttes de la phase dispersée selon l'invention possède une distribution de taille uniforme. Des gouttes monodispersées présentent une bonne monodispersité. A l'inverse, des gouttes présentant une mauvaise monodispersité sont dites "polydispersées".

Selon un mode, le diamètre moyen $\overline{D}$ des gouttes est par exemple mesuré par analyse d'une photographie d'un lot constitué de N gouttes, par un logiciel de traitement d'image (Image J). Typiquement, selon cette méthode, le diamètre est mesuré en pixel, puis rapporté en μm , en fonction de la dimension du récipient contenant les gouttes de la dispersion.

De préférence, la valeur de N est choisie supérieure ou égale à 30, de sorte que cette analyse reflète de manière statistiquement significative la distribution de diamètres des gouttes de ladite émulsion.

On mesure le diamètre D_i de chaque goutte, puis on obtient le diamètre moyen $\overline{D}$ en calculant la moyenne arithmétique de ces valeurs :

$$\overline{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$$

A partir de ces valeurs D_i , on peut également obtenir l'écart-type σ des diamètres des gouttes de la dispersion :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \overline{D})^2}{N}}$$

L'écart-type σ d'une dispersion reflète la répartition des diamètres D_i des gouttes de la dispersion autour du diamètre moyen $\overline{D}$.

En connaissant le diamètre moyen $\overline{D}$ et l'écart-type σ d'une dispersion, on peut déterminer que l'on trouve 95,4% de la population de gouttes dans l'intervalle de diamètres $[\overline{D} - 2\sigma; \overline{D} + 2\sigma]$ et que l'on trouve 68,2% de la population dans l'intervalle $[\overline{D} - \sigma; \overline{D} + \sigma]$.

Pour caractériser la monodispersité de la dispersion selon ce mode de l'invention, on peut calculer le coefficient de variation :

34

$$C_v = \frac{\sigma}{D}$$

Ce paramètre reflète la répartition des diamètres des gouttes en fonction du diamètre moyen de celles-ci.

Le coefficient de variation C_v des diamètres des gouttes selon ce mode de l'invention est inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, voire inférieur à 3%.

Alternativement, la monodispersité peut être mise en évidence en plaçant un échantillon d'émulsion dans un flacon à section circulaire constante. Une agitation douce par rotation de un quart de tour sur une demi-seconde autour de l'axe de symétrie traversant le flacon, suivie d'un repos d'une demi-seconde est effectuée, avant de répéter l'opération en sens inverse, et ce quatre fois de suite.

Les gouttes de la phase dispersée s'organisent sous une forme cristalline lorsqu'elles sont monodispersées. Ainsi, elles présentent un empilement suivant un motif se répétant dans les trois dimensions. Il est alors possible d'observer, un empilement régulier qui indique une bonne monodispersité, un empilement irrégulier traduisant la polydispersité de la dispersion.

La présence, dans la phase grasse, de corps gras solide(s) à température et pression ambiante, telle qu'envisagée précédemment, peut nécessiter des ajustements au niveau du procédé de préparation d'une émulsion selon l'invention. En particulier, le procédé de préparation d'une telle émulsion selon l'invention peut comprendre une étape de chauffage (entre 40°C et 150°C, notamment entre 50°C et 90°C) de la phase grasse avant mélange/mise en contact de ladite phase grasse avec la phase aqueuse et, le cas échéant et dans le cas d'un procédé « non-microfluidique » tel que susmentionné, le maintien de ce chauffage lors de l'agitation jusqu'à l'obtention de l'émulsion recherchée.

Ces ajustements relèvent des compétences générales de l'homme du métier.

Dans le cas d'une émulsion de type huile-dans-eau, les solutions (ou fluides) utilisés pour constituer la phase aqueuse continue et la phase grasse dispersée sont respectivement désignés Fluide Externe (FE) et Fluide Interne (FI).

Au vu de ce qui précède, le fluide FI comprend au moins un premier polymère précurseur du coacervat, notamment un polymère cationique, et en particulier l'amodiméthicone et au moins une huile et/ou au moins un corps gras solide à température et pression ambiante notamment tels que définis précédemment, et en outre, de façon optionnelle, au moins un composé additionnel susmentionné.

Le fluide FE comprend au moins de l'eau et au moins un deuxième polymère précurseur du coacervat, différent du premier polymère précurseur du coacervat, notamment un polymère anionique, et en particulier le carbomère, et en outre, de façon

optionnelle, au moins composé additionnel susmentionné, voire une base, des conservateurs et/ou d'autres produits solubles dans l'eau tels que la glycérine.

Selon un mode de réalisation, le procédé de préparation d'une émulsion selon l'invention de type huile-dans-eau comprend une étape de formation des gouttes

5 comprenant :

- la mise en contact d'un fluide FE et d'un fluide FI tels que définis ci-dessus ; et

- la formation des gouttes de phase grasse, constituée du fluide FI, dispersée dans une phase aqueuse continue constituée de fluide FE, lesdites gouttes comprenant une écorce isolant le cœur des gouttes de la phase grasse de la dispersion.

10 Selon un mode de réalisation où l'émulsion est préparée selon un procédé microfluidique, l'étape de mise en contact du fluide FE et du fluide FI tels que définis ci-dessus peut en outre comprendre la présence d'un fluide intermédiaire miscible avec le fluide FI, comme décrit dans WO 2012/120043. Ce fluide intermédiaire est destiné à former une pellicule autour de la goutte formée par le fluide FI dans le fluide FE. Ainsi, le

15 fluide intermédiaire retarde la diffusion du premier polymère précurseur du coacervat présent dans le fluide FI jusqu'à ce que le fluide intermédiaire se soit mélangé avec le fluide FI et assure ainsi la formation de gouttes très stables stabilisées par une écorce très fine sans obstruction du dispositif microfluidique.

Selon un mode de réalisation, l'étape de formation des gouttes peut en outre

20 comprendre une étape d'injection d'une solution d'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse continue du fluide FE. De préférence, la solution d'augmentation de la viscosité est aqueuse. Cette solution d'augmentation de la viscosité est typiquement injectée dans le fluide externe aqueux FE après formation de la dispersion selon l'invention, et donc après formation des gouttes.

25 Selon un mode de réalisation, la solution d'augmentation de la viscosité comprend une base, notamment un hydroxyde d'alcalin, tel que l'hydroxyde de sodium.

Selon un mode de réalisation, lorsque le FI comprend au moins un corps gras solide à température et pression ambiante tel que décrit précédemment, le procédé de préparation d'une dispersion selon l'invention peut en outre comprendre une étape de

30 chauffage du fluide FI, à une température comprise de 40°C à 150°C, de préférence de 50°C à 90°C, préalablement à l'étape susmentionnée de formation des gouttes, et donc avant mélange/mise en contact de ladite phase grasse avec la phase aqueuse continue.

Ce mode de réalisation, dans le cas d'un procédé « non-microfluidique » tel que susmentionné, peut nécessiter le maintien de cette étape de chauffage après

35 mélange/mise en contact de ladite phase grasse avec la phase aqueuse continue lors de l'agitation jusqu'à l'obtention de l'émulsion recherchée.

Ce mode de réalisation, dans le cas où l'émulsion est préparée selon un procédé microfluidique, est avantageux, notamment, en ce qu'il permet de s'affranchir de la présence du fluide intermédiaire décrit ci-dessus.

5 Selon ce mode de réalisation, le procédé de préparation peut en outre comprendre, entre l'étape de chauffage et l'étape de formation des gouttes, une étape consistant à abaisser la température du fluide FI, le cas échéant jusqu'à température ambiante.

Utilisations

10 De manière préférée, l'émulsion selon l'invention est directement utilisable, à l'issue des procédés de préparation précités, à titre de composition, notamment cosmétique. L'émulsion selon l'invention, lorsque préparée au moyen d'un procédé micro-fluidique tel que décrit ci-dessus, est également utilisable à titre de composition, notamment cosmétique, après séparation des gouttes et redispersion de celles-ci dans une seconde phase appropriée.

15 L'invention concerne également l'utilisation d'une l'émulsion selon l'invention pour la préparation d'une composition, notamment cosmétique.

La présente invention concerne ainsi également une composition, notamment cosmétique, comprenant au moins une dispersion selon l'invention, en association avec un milieu physiologiquement acceptable.

20 De préférence, une composition selon l'invention ne comprend pas de tensio-actif.

Les émulsions ou compositions selon l'invention peuvent notamment être utilisées dans le domaine cosmétique.

Elles peuvent comprendre, outre les ingrédients susmentionnés, au moins un milieu physiologiquement acceptable.

25 Par "milieu physiologiquement acceptable", on entend désigner un milieu convenant particulièrement à l'application d'une composition de l'invention sur les matières kératiniques, notamment la peau, les lèvres, les ongles, les cils ou les sourcils, et de préférence la peau.

30 Le milieu physiologiquement acceptable est généralement adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée la composition, ainsi qu'à l'aspect sous lequel la composition doit être conditionnée.

Selon un mode de réalisation, le milieu physiologiquement acceptable est figuré directement par la phase continue aqueuse telle que décrite ci-dessus.

35 Selon un mode de réalisation, les émulsions ou compositions cosmétiques sont utilisées pour le maquillage et/ou le soin de matières kératiniques, notamment de la peau.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être des produits de soin, de protection solaire, de nettoyage (démaquillage), d'hygiène ou de maquillage de la peau.

Ces compositions sont donc destinées à être appliquées notamment sur la peau.

5 Ainsi, la présente invention concerne également l'utilisation cosmétique non thérapeutique d'une émulsion ou composition cosmétique susmentionnée, comme produit de maquillage, d'hygiène, de nettoyage et/ou de soin de matières kératiniques, notamment de la peau.

10 Selon un mode de réalisation, les émulsions ou compositions de l'invention sont sous la forme d'un fond de teint, d'un démaquillant, d'un soin du visage et/ou du corps et/ou du cheveu, d'un soin anti-âge, d'un protecteur solaire, d'un soin peau grasse, d'un soin whitening, d'un soin hydratant, d'une BB cream, crème teintée ou fond de teint, d'un nettoyant visage et/ou corps, d'un gel douche ou d'un shampoing.

15 Une composition de soin selon l'invention peut être en particulier une composition solaire, une crème de soin, un sérum ou un déodorant.

Les émulsions ou compositions selon l'invention peuvent être sous diverses formes, notamment sous forme de crème, de baume, de lotion, de sérum, de gel, de gel-crème ou encore de brume.

20 A l'application sur une matière kératinique, en particulier la peau, d'une émulsion ou d'une composition selon l'invention, les gouttes de l'émulsion se déstabilisent très rapidement, typiquement sous le cisaillement généré par les doigts sur la matière kératinique, sans opposer de résistance. Ce comportement à l'application présente l'avantage de contraster avec l'aspect visuel solide et granulaire des gouttes de
25 l'émulsion.

La présente invention concerne également un procédé non thérapeutique de traitement cosmétique d'une matière kératinique, comprenant une étape d'application sur la matière kératinique d'au moins une émulsion ou d'au moins une couche d'une
30 composition cosmétique telles que définies ci-dessus.

En particulier, la présente invention concerne un procédé non thérapeutique de traitement cosmétique de la peau, comprenant une étape d'application sur la peau d'au moins émulsion ou d'au moins une couche d'une composition cosmétique telles que définies ci-dessus.

35 Les émulsions ou compositions selon l'invention présentent avantageusement des viscosités compatibles avec une manipulation aisée du produit obtenu.

Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « comprenant un » doit être comprise comme étant synonyme de « comprenant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.

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

Les quantités des ingrédients figurant dans les exemples sont exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition, sauf indication contraire.

10 Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES

Les polymères cationiques utilisés dans les exemples suivants sont les amodiméthicones suivantes :

Amodiméthicone	Viscosité (en mPa.s)	Quantité de fonctions amines (en mmol par gramme d'amodiméthicone)
AM 1 (Nusil, CAS3131)	1000	1,44
AM 2 (Nusil)	3850	0,72
AM 3 (Nusil)	900	0,71

15

AM1 et AM3 présentent une viscosité similaire, mais une quantité de fonctions amines différentes, tandis que AM2 et AM3 présentent une quantité de fonctions amines similaire mais des viscosités différentes.

Protocole

20 Les émulsions des exemples 1 à 3 et 4 ci-après, sauf indication contraire, sont obtenues au moyen d'un protocole de préparation mettant en œuvre un dispositif microfluidique, notamment tel que décrit dans WO/2012/120043 et WO/2015/055748.

Exemple 1 : Préparation d'une dispersion de gouttes

25

Les compositions des phases liquides permettant la préparation des dispersions (comparatives et selon l'invention) sont les suivantes :

30 La quantité d'amothiméthicone a été variée dans les dispersions préparées, conduisant ainsi à des émulsions selon l'invention (lorsque la quantité de fonctions

amines, dans la phase grasse, est comprise entre 0,2 μ mol et 10,5 μ mol par gramme de phase grasse) et des dispersions comparatives (gammes en dehors de celle selon l'invention).

			Dispersion A	Dispersion B	Dispersion C
Fluide	Nom commercial	INCI	% poids	% poids	% poids
OF	Eau osmosée	Aqua	96,495	96,495	96,495
	Microcare PTG	Pentylenglycol	2,5	2,5	2,5
	Microcare PE	Phenoxyethanol	1	1	1
	Carbomer Tego® 340FD	Carbomer	0,25	0,25	0,25
	Sodium hydroxyde pellets PRS codex	Sodium hydroxyde	0,005	0,005	0,005
	Total		100,000	100,000	100,000
MF	Lanol 99	Isononyl isononanoate	100,000	100,000	100,000
IF	Nusil CAS 3131	Amodiméthicone AM1	0,026 à 0,859		
		Amodiméthicone AM2		0,052 à 1,70	
		Amodiméthicone AM3			0,0537 à 1,5
	Lanol 99	Isononyl isononanoate	qsp	qsp	qsp
	Total		100,000	100,000	100,000
BF	Hydroxyde de sodium	Sodium hydroxide	0,2	0,2	0,2
	Eau osmosée	Aqua	qsp	qsp	qsp

5

Qsp : quantité suffisante pour

Les phases aqueuses (OF) obtenues possèdent une viscosité comprise entre 620 et 670mPa.s (10rpm) et un pH compris entre 4,60 et 4,75.

Les débits de phases utilisés dans le dispositif microfluidique sont les suivants :

Phase	Débits (mL/hr)
OF	100
MF	3,2825
IF	9,8475
BF*	10

*Uniquement pour les tests de résistance mécanique.

La géométrie de la buse du dispositif microfluidique a été fixée avec pour diamètre interne de la tige inox, 1 mm et le diamètre interne du canal d'OF, 1,8 mm.

5

Exemple 2 : Test de coalescence

Des tests de coalescence ont été effectués sur les dispersions préparées dans l'exemple 1, comprenant les amodiméthicones AM1 (dispersions A), AM2 (dispersions B) ou AM3 (dispersions C).

10

La quantification de ce paramètre de coalescence a été effectuée par observation visuelle à l'aide d'un système de notation allant de 0 à 4. La note 0 se traduit par l'absence de coalescence et la note 4 décrit une très forte coalescence et la présence de gouttes ayant un diamètre supérieur à 2 mm.

L'échelle de notation utilisée est la suivante :

Note	Critères de notation
0	Aucune coalescence
1	1 à 3 gouttes coalescées
2	4 à 10 gouttes coalescées
3	Plus de 10 gouttes coalescées
4	Présence de grosses gouttes (diamètre > 2mm)

15

Pour représenter l'évolution de la coalescence, la moyenne des notes obtenues au cours des 3 mois de suivi a été représentée en fonction de la quantité de fonctions amines apportées par l'amodiméthicone dans l'IF des dispersions.

Cette quantité est exprimée en μmol d'amine par gramme de phase grasse selon la formule suivante :

20

$$Q = A \times T$$

avec :

- Q représente la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique dans la phase grasse (en $\mu\text{mol/g}$),

- A représente le pourcentage massique du polymère cationique considéré dans la phase grasse, et

- T représente le taux de fonctions amines portées par ledit polymère cationique considéré (en $\mu\text{mol/g}$ de polymère cationique), notamment obtenu par la méthode décrite ci-dessus).

Les résultats obtenus à température ambiante et 50°C sont présentés en figures 1 et 2 ci-après.

La figure 1 décrit l'évolution de la coalescence (moyenne des notes obtenues au cours des 3 mois de suivi) en fonction de la quantité de fonctions amines apportées par l'amodiméthicone (AM1, AM2 ou AM3) dans la phase grasse à température ambiante.

La figure 2 décrit l'évolution de la coalescence (moyenne des notes obtenues au cours des 3 mois de suivi) en fonction de la quantité de fonctions amines apportées par l'amodiméthicone (AM1, AM2 ou AM3) dans la phase grasse à 50°C.

Sur ces figures 1 et 2, les courbes des 3 amodiméthicones testés (AM1, AM2 et AM3) présentent la même évolution. Ces amodiméthicones ont donc un comportement similaire face à la coalescence. Ainsi, on peut en déduire que les différences structurales des amodiméthicones ne semblent pas impacter la coalescence. En revanche, il a été observé que la coalescence est fonction de la quantité de fonctions amines (apportées par l'amodiméthicone) dans la phase grasse.

Des coalescences améliorées, c'est-à-dire faibles, voire nulles, ont notamment été observées pour les dispersions dont la quantité en fonctions amines (apportée par l'amodiméthicone) dans la phase grasse est comprise entre 0,2 μmol et 7 μmol par gramme de phase grasse (dispersions selon l'invention), et ce quelle que soit la nature de l'amodiméthicone. Ces résultats démontrent avantageusement la stabilité des émulsions selon l'invention.

Il a été démontré que la coalescence est d'autant plus faible, voire nulle, pour des émulsions dont la quantité en fonctions amines (apportée par l'amodiméthicone) dans la phase grasse est inférieure à 7 μmol , voire même inférieure à 5 μmol , et en particulier inférieure à 3 μmol , par gramme de phase grasse.

En particulier, des coalescences faibles, voire nulles, sont observées pour les dispersions dont la quantité en fonctions amines (apportée par l'amodiméthicone) dans la phase grasse est comprise entre 0,2 μmol et 5 μmol par gramme de phase grasse, de préférence entre 0,2 et 4. Les meilleurs résultats sont observés pour les dispersions dont la quantité en fonctions amines (apportée par l'amodiméthicone) dans la phase grasse est

comprise entre 0,2 μmol et 3 μmol par gramme de phase grasse, et en particulier entre 0,2 et 2.

Au-dessus de 7 μmol , par gramme de phase grasse, les résultats montrent que la coalescence est induite de manière plus significative. Cette augmentation est d'ailleurs d'autant plus marquée pour les échantillons placés à 50°C. Ainsi, lorsque la quantité de fonctions amines apportées par l'amodiméthicone, dans la phase grasse, est supérieure à 7 μmol , les dispersions présentent une coalescence plus importante, et donc une stabilité moindre par rapport aux dispersions selon l'invention.

Exemple 3 : Test de résistance mécanique

Dans le cadre de cet exemple, la résistance mécanique des émulsions décrites en exemple 1 ci-dessus a été évaluée à l'aide du protocole suivant : un pot en verre de 4,5cm de diamètre et de 7 cm de hauteur contenant les dispersions à hauteur de 50mL, a été positionné sur un agitateur modulaire à rouleaux (R2P – Wheaton). En imposant une rotation du pot, les gouttes sont soumises à une combinaison de déformations et relaxations. Il s'agit à la fois d'un cisaillement simple mais également de phénomènes de compression et de dilation.

Les échantillons ont été soumis à un premier cycle de 3 minutes à 6 tpm puis à un deuxième cycle à 30 tpm de même durée. Après chaque cycle, une évaluation visuelle a été effectuée sur les échantillons avec le système de notation suivant : de 0, pour aucune fragmentation, à 4 pour une fragmentation des gouttes très importante. Ce test a été réalisé 1 mois après la production des gouttes.

Ce test de roulements a permis d'évaluer la résistance aux cisaillements des gouttes des émulsions.

Les résultats sont présentés en figures 3 et 4 ci-après.

La figure 3 décrit l'évaluation de la résistance mécanique (notation visuelle) en fonction de la quantité de fonctions amines apportées par l'amodiméthicone (AM1, AM2 ou AM3) dans la phase grasse (en μmol par gramme de phase grasse) à 6 tpm pendant 3 minutes.

La figure 4 décrit l'évaluation de la résistance mécanique (notation visuelle) en fonction de la quantité de fonctions amines apportées par l'amodiméthicone (AM1, AM2 ou AM3) dans la phase grasse (en μmol par gramme de phase grasse) à 30 tpm pendant 3 minutes.

Les résultats ont montré que, quelle que soit la nature de l'amodiméthicone étudiée, le comportement observé est similaire.

Il a été montré que pour des quantités en fonctions amines apportées par l'amodiméthicone, dans la phase grasse, trop faibles, typiquement inférieures à 0,2 μmol , la résistance mécanique des gouttes est très faible (une fragmentation importante est observée). Des fragmentations importantes des gouttes sont également observées pour des dispersions comparatives comprenant des quantités élevées en fonctions amines, par exemple supérieures à 10,5 μmol , dans la phase grasse.

Entre ces deux extrêmes, il a avantageusement été observé une zone où la résistance mécanique des gouttes est satisfaisante.

Malgré une bonne stabilité en condition statique, les dispersions obtenues en l'absence d'amine présentent une résistance mécanique nulle. Ainsi sous écoulement, la stabilité de cet échantillon n'est pas acceptable. Dans un contexte d'industrialisation, l'émulsion est soumise à des contraintes d'écoulement qui ne doivent pas provoquer la fragmentation des gouttes.

Or, il a été observé que la résistance mécanique est améliorée par l'augmentation de la quantité de fonctions amines (apportées par l'amodiméthicone) dans la phase grasse.

Ainsi, les émulsions selon l'invention comprenant une quantité en fonctions amines apportées par l'amodiméthicone, dans la phase grasse, comprise entre 0,2 μmol et 10,5 μmol par gramme de phase grasse, présentent avantageusement une résistance à la fragmentation des gouttes améliorée, ce qui traduit une résistance mécanique élevée pour ces émulsions.

Cette résistance à la fragmentation des gouttes est encore améliorée pour des émulsions selon l'invention comprenant une quantité en fonctions amines apportées par l'amodiméthicone, dans la phase grasse, comprise entre 0,3 μmol et 7 μmol , de préférence entre 0,4 μmol et 5 μmol , et mieux entre 0,8 μmol et 2 μmol , par gramme de phase grasse

Exemple 4 : baume pailleté pour le corpsProtocole de préparation (procédé non-microfluidique)

- Dans un bécher (1), peser l'eau osmosée et le(s) agent(s) chélatant(s) (notamment EDETA BD).

5 Placer le bécher (1) sous agitation mécanique avec une pale défloculeuse jusqu'à homogénéisation.

Arrêter l'agitation et ajouter dans le bécher (1) le(s) polymère(s) anionique(s) (notamment le carbomère).

10 Laisser le mélange obtenu au repos pendant environ 20 minutes (assure l'hydratation du polymère anionique), puis reprendre l'agitation jusqu'à homogénéisation.

Peser et ajouter dans le bécher (1) le(s) agent(s) gélifiant(s) de phase aqueuse (notamment Aristoflex AVC, Sepimax zen).

Le cas échéant, peser et ajouter une solution de soude 10%.

Agiter jusqu'à homogénéisation.

15 - Dans un autre bécher (2), peser la glycérine, le cas échéant avec au moins un agent gélifiant de phase aqueuse.

Mélanger à la spatule afin d'avoir un prémix homogène.

Ajouter le prémix (2) dans le bécher (1).

20 Quand la solution obtenue dans le bécher (1) est homogène, chauffer ladite solution à 67°C.

- Dans un autre bécher (3), peser le polymère cationique (notamment l'amodiméthicone) et l'isononanoate d'isononyle.

Sous agitation magnétique, chauffer la solution à 67°C pendant environ 5 minutes jusqu'à homogénéisation.

25 Puis, toujours dans le bécher (3), peser les éventuelles huiles et/ou corps gras solides additionnels.

Mettre le tout sous agitation magnétique, chauffer à 67°C pendant 10 minutes jusqu'à homogénéisation.

30 - Lorsque les solutions comprises dans les béchers (1) et (3) sont à température (i.e. 67°C), soumettre la solution du bécher (1) à une forte agitation mécanique.

L'obtention de l'émulsion consiste alors à ajouter sous cette forte agitation mécanique la solution du bécher (3) dans le bécher (1).

Laisser agiter pendant 15 à 20 minutes, puis refroidir à 40°C-35°C.

35 Dans un autre bécher (4), ajouter le(s) conservateur(s), notamment le phénoxyéthanol (i.e. Microcare PE) et/ou le pentyène glycol (i.e. Microcare Emollient PTG).

45

Mélanger à la spatule afin d'avoir un prémix homogène.

A 35°C, ajouter le prémix du bécher (4) dans le bécher (1).

- Lorsqu'il est présent, peser et ajouter l'alcool dénaturé (notamment l'alcool éthylique surfin 99 denat) dans le bécher (1).

5 Laisser homogénéiser.

- Peser et ajouter successivement dans le bécher (1) les actifs cosmétiques et/ou parfums et/ou agents colorants.

Laisser homogénéiser.

- Peser et ajouter une solution de soude 10% dans le bécher (1).

10

Un baume pour le corps est préparé selon le protocole décrit ci-dessus et comprend les ingrédients suivants :

Dénomination commerciale	Fournisseur	INCI	%
Eau osmosée	Capsum	AQUA	52,460%
EDETA BD	BASF	DISODIUM EDTA	0,030%
Microcare PE	Thor	PHENOXYETHANOL, AQUA	0,800%
Microcare Emollient PTG	Thor	PENTYLENE GLYCOL, AQUA	2,000%
Tego Carbomer 340 FD	Evonik	CARBOMER	0,192%
Carbopol Ultrez 21 polymer	Lubrizol		0,408%
Sepimax Zen	Seppic	POLYACRYLATE CROSSPOLYMER-6	0,250%
Glycerine codex (99%)	Interchimie	GLYCERIN	20,000%
Zemea Propanediol	Dupont Tate & Lyle	PROPANEDIOL	5,000%
Butylene glycol 1,3	Interchimie	BUTYLENE GLYCOL	5,000%
Solution soude 10%	Panreac	AQUA, SODIUM HYDROXYDE	0,100%
Dub ININ	Nusil	ISONONYL ISONONANOATE	2,000%
CAS-3131	Nusil	AMODIMETHICONE	0,020%
Dub PTB	Stéarinerie Dubois	PENTAERYTHRITYL TETRABEHENATE	0,500%
Eutanol G			1,000%
Lipex Shea Light	AAK	SHEA BUTTER ETHYL ESTERS	1,000%
Plantec refined shea butter	CRM International	BUTYROSPERMUM PARKII	0,500%
MOD	Gattefossé		1,500%
Lipocire A	Gattefossé	TRIGLYCERIDES C10-18	1,000%
Floraesters 30	Floratech	JOJOBA ESTERS	0,500%
Lanette O OR	BASF	CETEARYL ALCOHOL	1,000%

Dub VCI 10	Stéarinerie Dubois	ISODECYL NEOPENTANOATE	1,000%
Sensual Drop	Givaudan	FRAGRANCE	0,300%
Sepimat SB	Seppic	METHYL METHACRYLATE CROSSPOLYMER	2,000%
Solution soude 10%	Panreac	AQUA, SODIUM HYDROXYDE	0,900%
Prestige soft bronze	Eckart		0,040%
Colorona Sun Gold Sparkle MP-29	Merck		0,100%
Sunshine spectral gold	SunChemical		0,400%

Exemple 5 : sérum anti-âge

Le sérum anti-âge présentant les ingrédients suivants a été préparé.

Nom	Nom INCI	% w/w <i>PHASES</i>	% w/w
PHASE GEL AQUEUX			
Eau osmosée	Aqua	86,56	78,70
Microcare PE	Phenoxyethanol	0,88	0,80
Microcare Emollient PTG	Pentylene glycol	2,20	2,00
Tego Carbomer 340FD	Carbomer	0,27	0,25
Rhodicare T	Xanthan gum	0,11	0,10
Phylcare Sodio Yaluronato XS	Sodium hyaluronate	0,01	0,010
Glycerine codex (99%)	Glycerin	4,40	4,00
Zemea	Propanediol	5,50	5,00
EDETA BD	Disodium EDTA	0,03	0,030
Solution 10% Sodium Hydroxide Pellets PRS codex	Aqua ; sodium hydroxide	0,04	0,038
Total		100,00	90,93
PHASE GRASSE			
DUB ININ	Isononyl Isononanoate	54,68	4,96
KF-96A-50CS (PDMS 50cSt)	Dimethicone	44,68	4,06
Ionol CP	BHT (<u>hydroxytoluène butylé</u>)	0,45	0,040
D&C Red N°17 K7007	CI 26100	0,0013	0,00012
Nusil CAS 3131	Amodimethicone	0,18	0,020
Total		100,00	9,08
Total			100,00

- 5 La composition finale comprend des gouttes de phase grasse rose translucides dispersées dans un gel aqueux incolore.

REVENDICATIONS

1. Emulsion comprenant une phase aqueuse continue et une phase grasse dispersée sous forme de gouttes, ou inversement, lesdites gouttes comprenant une écorce formée d'au moins un polymère anionique comprenant au moins une fonction acide carboxylique et d'au moins un polymère cationique comprenant au moins deux fonctions amines,

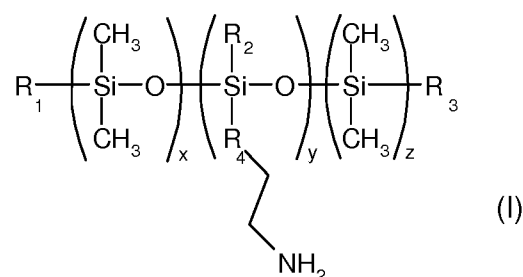
dans laquelle la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique, dans la phase grasse, est comprise entre 0,2 µmol et 10,5 µmol par gramme de phase grasse.

2. Emulsion selon la revendication 1, dans laquelle la quantité de fonctions amines apportées par le polymère cationique dans la phase grasse est comprise entre 0,3 µmol et 7 µmol, de préférence entre 0,4 µmol et 5 µmol, en particulier entre 0,8 µmol et 3 µmol, et mieux entre 0,8 µmol et 2 µmol, par gramme de phase grasse.

3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'émulsion est de type huile-dans-eau.

4. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le polymère cationique est un polymère silicone modifié par une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, tel que l'amodiméthicone.

5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le polymère cationique répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R₁, R₂ et R₃, indépendamment les uns des autres, représentent OH ou CH₃ ;

- R₄ représente un groupe -CH₂- ou un groupe -X-NH- dans lequel X est un radical alkylène divalent en C3 ou C4 ;

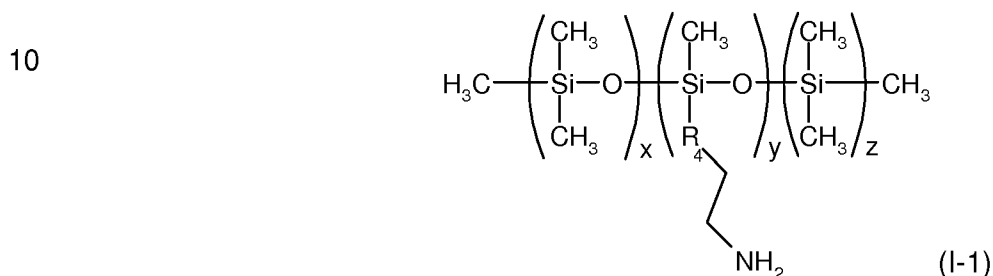
48

- x est un nombre entier compris entre 10 et 5 000, de préférence entre 30 et 1 000, et préférentiellement entre 80 et 300 ;

- y est un nombre entier compris entre 2 et 1 000, de préférence entre 4 et 100, et préférentiellement entre 5 et 20 ; et

5 - z est un nombre entier compris entre 0 et 10, de préférence entre 0 et 1.

6. Emulsion selon la revendication 5, dans laquelle le polymère cationique répond à la formule (I-1) suivante :



15 dans laquelle :

- R_4 est tel que défini dans la revendication 3, et est de préférence un groupe

$$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-;$$

- x est un nombre entier compris entre 80 et 300, de préférence entre 100 et 200 ;

- y est un nombre entier compris entre 5 et 20, de préférence entre 5 et 15 ; et

20 - z est un nombre entier compris entre 0 et 1, et de préférence égal à 1.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la quantité de fonctions amines présentes dans le polymère cationique, et notamment dans l'amodiméthicone, est comprise entre 0,01 et 12,3, de préférence entre 0,1 et 8, plus
25 préférentiellement entre 0,5 et 4, mmol, voire entre 0,5 et 2 mmol, par gramme dudit polymère cationique.

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la phase grasse comprend de 0,01% à 10%, de préférence de 0,05% à 5%, en poids de polymère(s) cationique(s) par rapport au poids total de la phase grasse.

9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le polymère anionique est un carbomère ou un copolymère réticulé acrylates/C₁₀₋₃₀ alkyl acrylate, de préférence un carbomère.

10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle ladite émulsion comprend de 0,01% à 5%, de préférence de 0,05% à 2%, et préférentiellement de 0,10% à 0,5%, en poids de polymère(s) anionique(s), notamment de carbomère(s), par rapport au poids total de ladite émulsion.

5

11. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant de 0,0001% à 50%, de préférence de 0,1% à 40%, et mieux de 1% à 25%, en poids d'huile(s) par rapport au poids total de ladite émulsion.

10

12. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre au moins un actif choisi parmi les agents hydratants, les agents cicatrisants, les agents dépigmentants, les filtres UV, les agents desquamants, les agents antioxydants, les actifs stimulant la synthèse des macromolécules dermiques et/ou épidermiques, les agents dermodécontractants, les agents anti-transpirants et/ou les agents anti-âge, les agents parfumant, et leurs mélanges.

15

13. Utilisation d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour la préparation d'une composition cosmétique.

20

14. Composition, notamment cosmétique, comprenant une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15. Procédé non thérapeutique de traitement cosmétique d'une matière kératinique, en particulier de la peau, comprenant au moins une étape d'application sur la matière kératinique d'au moins une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou d'au moins une couche d'une composition selon la revendication 14.

25

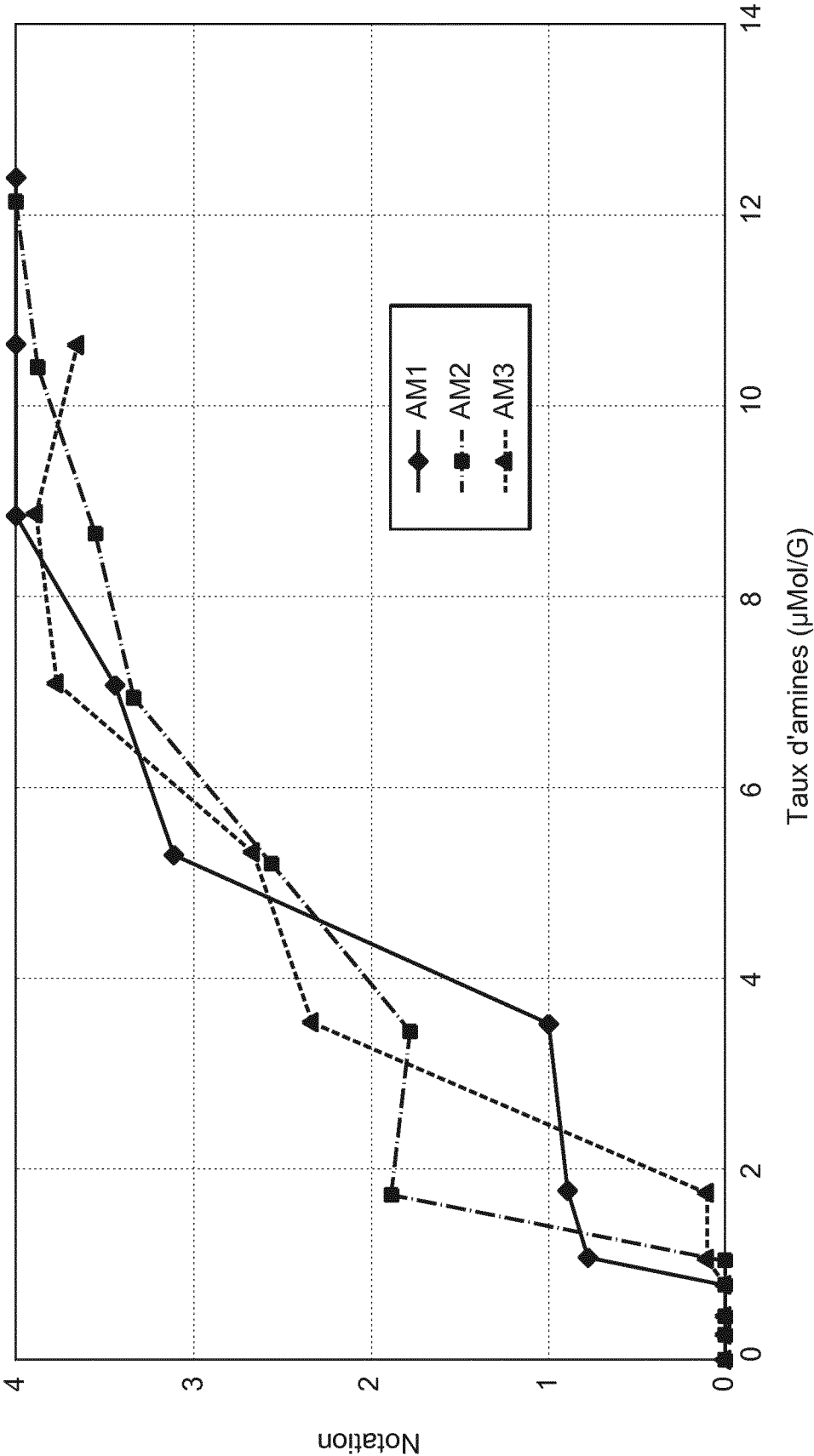


FIG.1

2/4

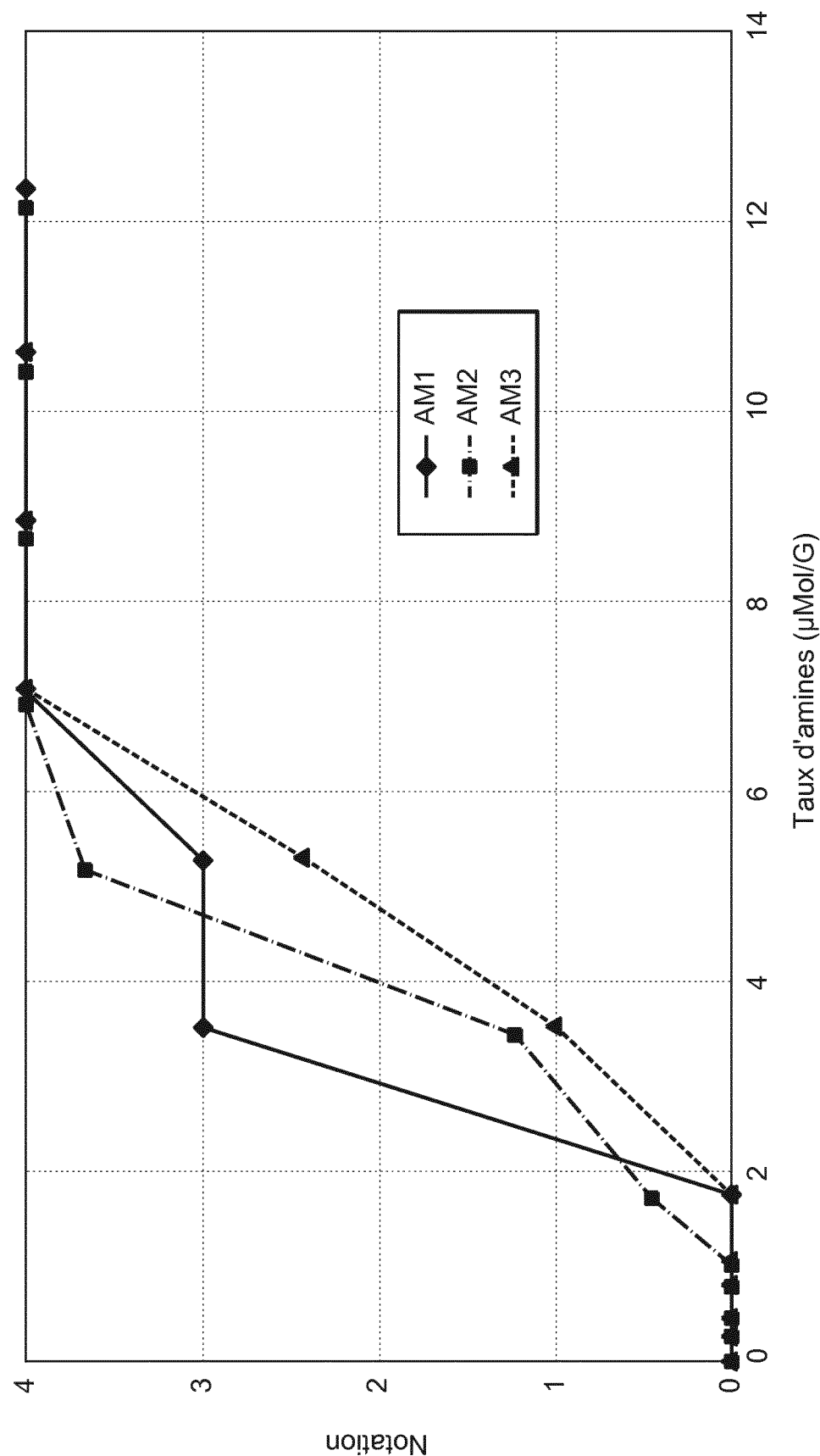


FIG.2

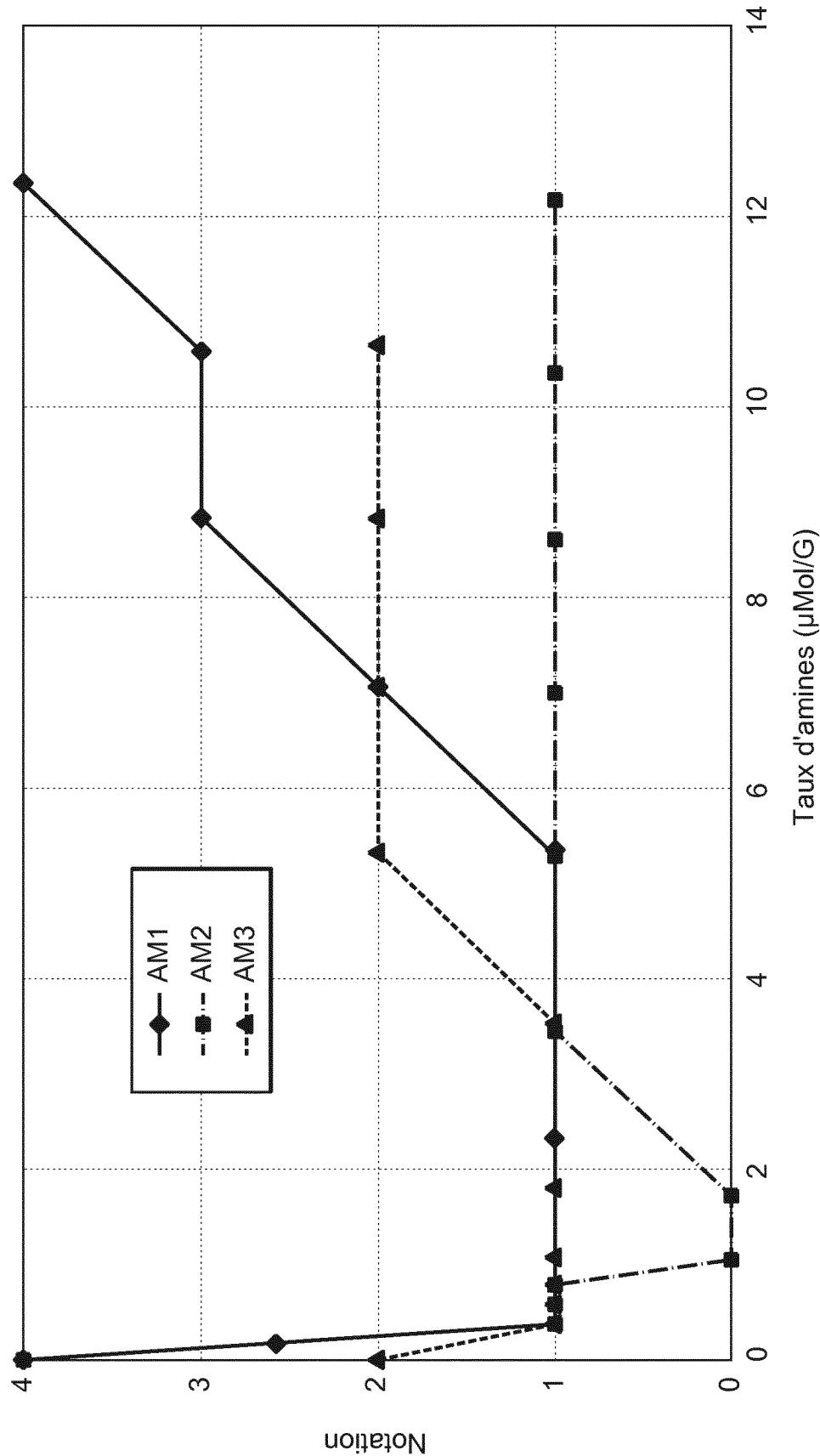


FIG.3

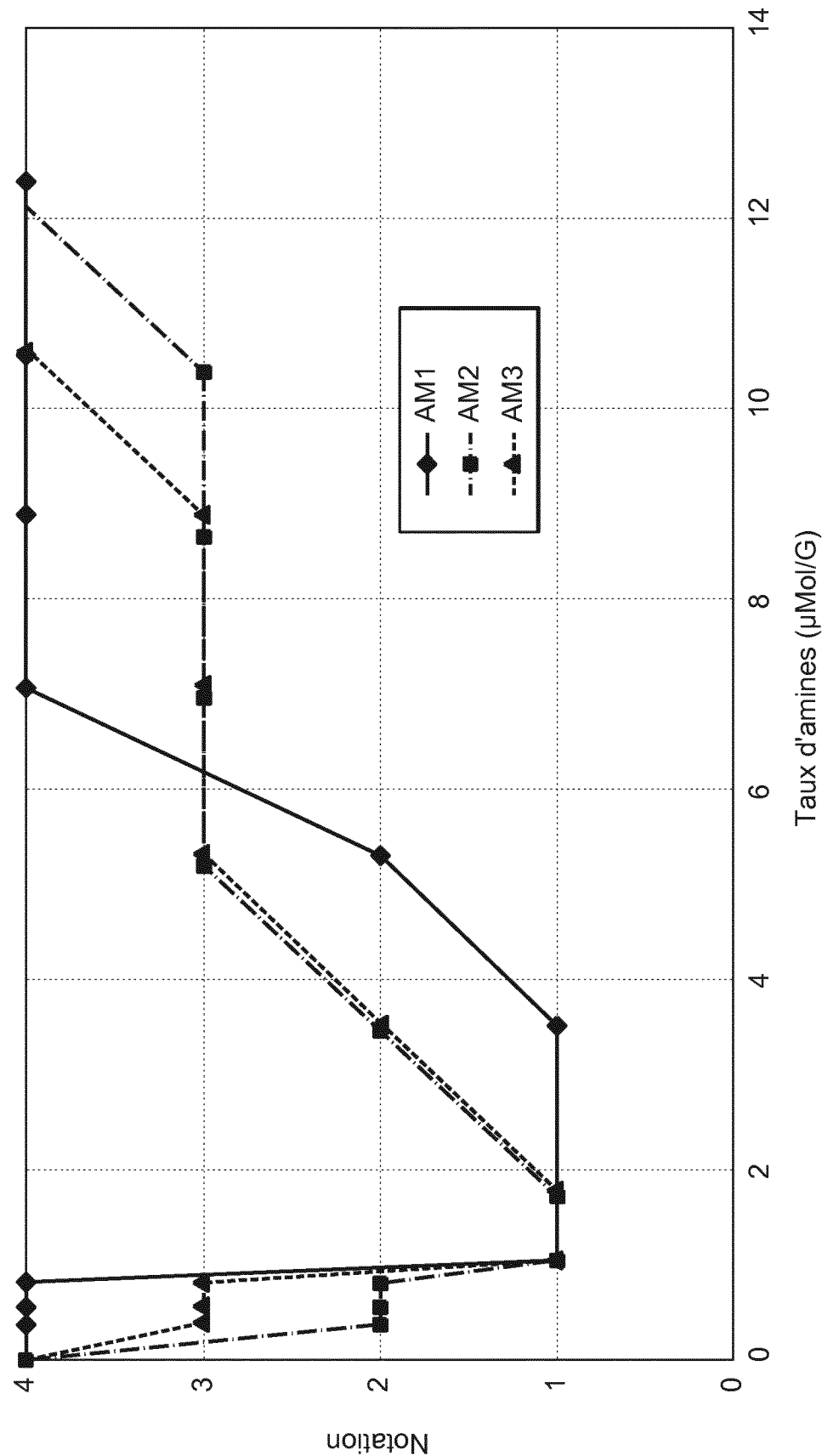


FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/071924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A61Q1/02 A61K8/81 A61K8/898 A61K8/06 A61K8/11
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61Q A61K

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

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

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2015/148892 A1 (NUSIL TECHNOLOGY LLC [US]; MAZUR ANGELIQUE [FR]; PRUDHON CLAIRE [FR];) 1 October 2015 (2015-10-01) Paragraphs 9-10, 24, 32, 56, 62-85, 95, 104, 107, 111, 113, 117, 122, 124, 126, 128, 132, 134, 136, 138; claim 1 -----	1-15
X	US 2014/045949 A1 (GOUTAYER MATHIEU [FR] ET AL) 13 February 2014 (2014-02-13) examples 4, 6-10 -----	1-15
X	FR 3 012 050 A1 (CAPSUM [FR]) 24 April 2015 (2015-04-24) page 1, lines 3-14 page 5, lines 13-16; examples 1-2 ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2016

Date of mailing of the international search report

26/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Vayssié, Stéphane

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/071924

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 2015/055839 A1 (CAPSUM [FR]) 23 April 2015 (2015-04-23) examples 1-2 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/071924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015148892 A1	01-10-2015	US 2015272861 A1 WO 2015148892 A1	01-10-2015 01-10-2015
US 2014045949 A1	13-02-2014	CN 103635252 A EP 2683475 A2 US 2014045949 A1 WO 2012120043 A2	12-03-2014 15-01-2014 13-02-2014 13-09-2012
FR 3012050 A1	24-04-2015	CN 105636682 A EP 3057699 A1 FR 3012050 A1 US 2016262990 A1 WO 2015055748 A1	01-06-2016 24-08-2016 24-04-2015 15-09-2016 23-04-2015
WO 2015055839 A1	23-04-2015	CN 105813723 A EP 3057698 A1 FR 3012051 A1 US 2016250611 A1 WO 2015055839 A1	27-07-2016 24-08-2016 24-04-2015 01-09-2016 23-04-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2016/071924

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61Q1/02 A61K8/81 A61K8/898 A61K8/06 A61K8/11 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61Q A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X, P	WO 2015/148892 A1 (NUSIL TECHNOLOGY LLC [US]; MAZUR ANGELIQUE [FR]; PRUDHON CLAIRE [FR];) 1 octobre 2015 (2015-10-01) Paragraphes 9-10,24,32,56,62-85,95,104,107,111,113,117,122,124,126,128,132,134,136,138; revendication 1 -----	1-15
X	US 2014/045949 A1 (GOUTAYER MATHIEU [FR] ET AL) 13 février 2014 (2014-02-13) exemples 4,6-10 -----	1-15
X	FR 3 012 050 A1 (CAPSUM [FR]) 24 avril 2015 (2015-04-24) page 1, lignes 3-14 page 5, lignes 13-16; exemples 1-2 ----- -/--	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 octobre 2016		26/10/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Vayssié, Stéphane

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/071924

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	W0 2015/055839 A1 (CAPSUM [FR]) 23 avril 2015 (2015-04-23) exemples 1-2 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/071924

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015148892 A1	01-10-2015	US 2015272861 A1	01-10-2015
		WO 2015148892 A1	01-10-2015

US 2014045949 A1	13-02-2014	CN 103635252 A	12-03-2014
		EP 2683475 A2	15-01-2014
		US 2014045949 A1	13-02-2014
		WO 2012120043 A2	13-09-2012

FR 3012050 A1	24-04-2015	CN 105636682 A	01-06-2016
		EP 3057699 A1	24-08-2016
		FR 3012050 A1	24-04-2015
		US 2016262990 A1	15-09-2016
		WO 2015055748 A1	23-04-2015

WO 2015055839 A1	23-04-2015	CN 105813723 A	27-07-2016
		EP 3057698 A1	24-08-2016
		FR 3012051 A1	24-04-2015
		US 2016250611 A1	01-09-2016
		WO 2015055839 A1	23-04-2015
