

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.10.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.04.99 Bulletin 99/16.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : WILLEMIN CLAUDIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ UTILISATION DE NANOFIBRILLES DE CELLULOSE ESSENTIELLEMENT AMORPHES ASSOCIEES A AU
MOINS UN COMPOSE ORGANIQUE POLYHYDROXYLE DANS DES FORMULATIONS COSMETIQUES.

⑤⑦ La présente invention a pour objet l'utilisation de na-
nofibrilles de cellulose essentiellement amorphes et issues
de parois primaires, à titre d'agent texturant dans des for-
mulations cosmétiques caractérisée en ce que lesdites na-
nofibrilles de cellulose se présentent sous une forme sèche
dispersable et sont associées à au moins un composé orga-
nique polyhydroxylé (polyOH). Elle se rapporte en outre aux
formulations cosmétiques obtenues selon l'invention.

FR 2 769 836 - A1



La présente invention se rapporte à la mise en oeuvre de nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes sous une forme dispersable dans des formulations cosmétiques et aux formulations ainsi obtenues.

5 La présente invention a plus précisément pour objet un nouvel agent texturant pour les formulations cosmétiques.

Au sens de l'invention, on entend par formulation cosmétique, tous les produits ou préparations cosmétiques du type de ceux ou celles décrit(e)s dans l'annexe I ("Illustrative list by category of cosmetic
10 products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 25 juillet 1976, dite Directive Cosmétique.

De manière générale, les compositions cosmétiques sont formulées sous la forme d'un grand nombre de type de produits destinés à être appliqués soit sur le cheveu, comme les mousses, les gels (coiffant
15 notamment), les conditionneurs, les formulations pour le coiffage ou pour faciliter le peignage et/ou le démêlage des cheveux, les formules de rinçage, soit sur la peau comme les lotions pour les mains et le corps, les produits régulant l'hydratation de la peau, les laits de toilette, les compositions démaquillantes, les produits dépilatoires, les crèmes ou
20 lotions de protection contre le soleil et les rayonnements ultraviolets, les crèmes de soin, les préparations anti-acnée, les analgésiques locaux, les formulations maquillage de type mascaras, fonds de teint, vernis à ongles les produits destinés à être appliqués sur les lèvres ou autres muqueuses, les sticks, les compositions solides de type savon de toilette ainsi que
25 d'autres formulations du même type.

Classiquement, ces différentes formulations incorporent, outre un ou plusieurs principes actifs spécifiques de l'application visée, un certain nombre de composés dits plus conventionnels qui ont notamment pour fonction de leur conférer soit une stabilité prolongée dans le temps
30 (agent conservateur par exemple) et/ou une forme galénique particulière (de type gel, crème, lait, lotion par exemple). De manière générale, il s'agit

d'agents de surface et/ou d'agents dispersants, stabilisants, émulsifiants, humectants, gélifiants ou encore viscosants.

A titre représentatif des agents stabilisants et/ou épaississants classiques on peut notamment citer les polyacrylates réticulés, les
5 hydrocolloïdes obtenus par fermentation comme la gomme Xanthane-Rhodicare[®] et un succinoglycan tel que le Rhéozan[®], les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés qui sont utilisés seuls ou en association.

La présente invention a précisément pour objet de proposer un
10 nouvel agent texturant possédant un comportement avantageux en termes rhéologiques pour formuler les compositions cosmétiques. Plus précisément, il s'agit d'un agent à base de nanofibrilles de cellulose, essentiellement amorphes et issues de parois primaires se présentant sous une forme sèche, dispersable en milieu aqueux.

15 D'une manière générale, la cellulose native se présente toujours sous une forme microfibrillaire. Ses microfibrilles sont des matériaux bien connus qui sont en particulier déjà proposés pour modifier la texture des milieux dans lesquels elles sont introduites. Dans le cas des milieux fluides, elles modifient leurs viscosités voire leurs profils
20 rhéologiques. Habituellement, ces microfibrilles sont fortement associées entre elles, dans les fibres ou parois végétales parmi lesquelles on distingue les parois secondaires, issues principalement du bois, des parois primaires dont un exemple typique est la parenchyme. Des exemples de parenchyme sont constitués par la pulpe de betterave
25 sucrière, les citrus (citrons, oranges, pamplemousses) et la plupart des fruits et légumes. Dans les parois secondaires, ces fibrilles sont organisées sous forme de nappes très orientées formant ainsi une fibre indissociable. Elles se présentent classiquement sous la forme d'agrégats de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Ces
30 agrégats sont constitués de microfibrilles élémentaires qui ne peuvent pas

être désenchevêtrées, lors de leur homogénéisation, sans provoquer leur cassure.

Dans le cadre de la présente invention, les fibrilles de cellulose considérées sont les nanofibrilles de cellulose, NFC, issues de cellules à parois primaires. Par opposition aux microfibrilles de cellulose de parois secondaires discutées ci-dessus, elles présentent un diamètre d'au plus quelques nanomètres et ont l'aspect de filaments qui s'avèrent démêlables lors des étapes d'homogénéisation.

Plus précisément, la présente invention vise la mise en oeuvre de ces nanofibrilles de cellulose conjointement avec un agent permettant de les formuler sous une forme solide redispersable.

A cet effet, il s'avère particulièrement avantageux de combiner aux nanofibrilles de cellulose au moins un composé organique polyhydroxylé (poly OH).

En conséquence, la présente invention a pour objet l'utilisation de nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes à titre d'agent texturant dans des formulations cosmétiques, caractérisée en ce que lesdites nanofibrilles de cellulose se présentent sous une forme sèche dispersable et sont associées à au moins un composé organique polyhydroxylé.

Au sens de la présente invention, un agent texturant est un agent ayant un rôle stabilisant et épaississant dans la composition cosmétique l'incorporant.

De manière inattendue, l'emploi des nanofibrilles de cellulose sous cette forme sèche redispersable à titre d'agent texturant dans des compositions cosmétiques est avantageux à plusieurs titres.

Dans le cas particulier des formulations cosmétiques destinées à un usage cutané de type crème par exemple, on note une amélioration significative au niveau de la pénétration cutanée desdites formulations. Aucun phénomène de "savonnage" n'est observé à la surface de la peau au moment de l'application de ces formulations. Enfin, les nanofibrilles de

cellulose selon l'invention, confèrent un toucher cutané très doux ainsi qu'un effet tenseur et protecteur de la surface cutanée, de même qu'un effet hydratant. En ce qui concerne le cas particulier des formulations capillaires, l'incorporation des nanofibrilles de cellulose associées à au moins un composé organique polyhydroxylé renforce l'effet coiffant.

De même, contrairement aux agents épaississants conventionnels, les nanofibrilles de cellulose selon l'invention n'affectent pas les propriétés cosmétiques des formulations les incorporant. Avantageusement, on ne note pas d'effet freinant, ni de perte de brillance et on observe aucune diminution de la rémanence à l'eau des compositions.

Par ailleurs, un effet renforçateur de parfum a été mis en évidence.

Comme évoqué précédemment, l'association aux nanofibrilles de cellulose d'au moins un poly(OH), opérée lors du procédé de préparation des nanofibrilles de cellulose, a pour avantage de permettre leur formulation sous une forme sèche dispersable. Ceci présente, bien entendu, un intérêt potentiel pour la préparation des formulations cosmétiques correspondantes notamment celui d'offrir une plus grande souplesse de formulation du fait de la forte teneur en actif.

Le composé organique polyhydroxylé (polyOH) est choisi de préférence parmi les carbohydrates et leurs dérivés et les polyalcools.

A titre représentatif de ces carbohydrates, on peut tout particulièrement citer les monosaccharides linéaires ou cycliques en C₃ à C₆ et de préférence en C₅ ou C₆, par exemple le fructose, le mannose, le galactose, le saccharose, le talose, le gulose, l'allose, l'altrose, l'idose, l'arabinose, le xylose, le lyxose et le ribose, les oligosaccharides, par exemple le maltose et le lactose, les polysaccharides, par exemple l'amidon, la cellulose, la gomme xanthane et le guar, et leurs dérivés gras comme les sucroesters d'acides gras, les carbohydrates d'alcools, par exemple les sorbitol et mannitol, les carbohydrates d'acides, par exemple

les acides gluconique, uronique, galacturonique ainsi que leurs sels et les carbohydrates éthers par exemple les méthyl-, éthyl-, carboxyméthyl-, hydroxyéthyl- et hydroxypropyl-éthers de cellulose.

5 En ce qui concerne les polyalcools, il peut s'agir notamment du glycérol, du pentaérythrol, du propylèneglycol, de l'éthylène glycol et/ou des alcools polyvinyliques.

Dans le cas particulier des carbohydrates et leurs dérivés, utilisés conjointement avec les nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, on peut plus particulièrement citer les celluloses carboxylées et
10 de préférence la cellulose carboxyméthylée, désignée encore par CMC.

La cellulose est un polymère constitué d'unités monomériques de glucose. Le groupement carboxylé y est introduit de manière connue en soi, en faisant réagir l'acide chloroacétique avec la cellulose. Son degré de substitution correspond alors au nombre de groupements
15 carboxyméthylés par unité de glucose. Le degré théorique maximal est de 3. Ces celluloses carboxylées sont dites de haut degré de substitution pour une valeur supérieure à 0,95 et de bas degré pour une valeur inférieure à celle-ci. En ce qui concerne ce degré de polymérisation, il varie dans de larges limites.

20 Ainsi, conviennent les celluloses carboxyméthylées de masses élevées, la teneur en cellulose carboxylée retenue étant alors supérieure ou égale à 5 % en poids et inférieure ou égale à 30 % en poids, ou les celluloses carboxyméthylées de faibles masses, la teneur en cellulose carboxylée étant dans ce cas, plus particulièrement comprise entre 10 et
25 30 % en poids.

A masse identique, il s'avère par ailleurs possible d'en réduire encore la proportion par rapport aux nanofibrilles, en privilégiant le choix d'une cellulose carboxyméthylée à degré de substitution élevé.

30 De tels mélanges nanofibrilles de cellulose et cellulose carboxylé sont notamment décrits dans les demandes PCT/FR 97 01291 et PCT/FR 97 01290.

De préférence, ce composé organique polyhydroxylé (polyOH) est choisi parmi la carboxyméthylcellulose, la gomme xanthane, le guar, le sorbitol, le saccharose et leurs mélanges.

5 De préférence, les nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes utilisées selon l'invention, présentent au moins 80 % de cellules à parois primaires.

Les nanofibrilles de cellulose, selon la présente invention, sont issues de cellules constituées de préférence d'au moins environ 80 % de parois primaires. De préférence, la quantité de parois primaires est d'au
10 moins 85 % en poids.

Elles présentent de préférence une section comprise entre environ 2 et environ 10 nm. Plus préférentiellement, celle-ci est comprise entre environ 2 et environ 4 nm.

Dans le cadre de l'invention, les nanofibrilles considérées sont
15 des nanofibrilles dites essentiellement amorphes par opposition aux fibrilles dites cristallines.

Par essentiellement amorphes, on entend définir des nanofibrilles dont le taux de cristallinité est inférieur ou égal à 50 %. Selon une variante particulière de la présente invention, ce taux de cristallinité
20 est compris entre 15 % et 50 % et plus préférentiellement inférieur à 50 %.

Ces nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, sont particulièrement avantageuses au regard des microfibrilles cristallines en ce sens qu'elles sont dispersables en milieux aqueux, confèrent des propriétés rhéologiques bien spécifiques de type rhéofluidifiantes et sont
25 stables que ce soit thermiquement ou en milieux à charges ioniques importantes. Cette bonne efficacité manifestée, à dose réduite, par les nanofibrilles de cellulose est en fait une conséquence de leur excellent comportement rhéologique en termes de seuil d'écoulement et de pouvoir rhéofluidifiant.

Selon un mode préféré de l'invention, les nanofibrilles de cellulose utilisées selon l'invention sont chargées en surface en acides carboxyliques et en polysaccharides acides, seuls ou en mélange.

5 Par acides carboxyliques, on entend les acides carboxyliques simples, ainsi que leurs sels. Ces acides sont de préférence choisis parmi les acides uroniques et sont plus particulièrement l'acide galacturonique et/ou l'acide glucuronique.

10 En tant que polysaccharides acides, on peut citer les pectines dont plus particulièrement les acides polygalacturoniques. Ces polysaccharides acides peuvent être présents en mélange avec des hémicelluloses.

15 En fait, ces nanofibrilles chargées en surface ne résultent pas d'un simple mélange entre lesdites nanofibrilles et les acides et polysaccharides. Il s'agit plutôt d'une combinaison étroite entre ces deux types de composés dérivant directement du procédé utilisé pour préparer les nanofibrilles. En effet, ce procédé de préparation peut être tel que les acides et polysaccharides ne sont pas totalement séparés des fibres mais demeurent en surface de ces dernières, leur conférant alors des propriétés bien spécifiques. Il est important de souligner que ces mêmes propriétés ne seront pas reproduites si l'on procède successivement à une
20 séparation complète des nanofibrilles de ces acides et/ou polysaccharides puis à un rajout de ces derniers, aux nanofibrilles ainsi obtenues.

25 Les formulations cosmétiques obtenues selon l'invention, comprennent de préférence le ou les composés polyhydroxylés et les nanofibrilles de cellulose dans un rapport pondéral (polyOH)/[(polyOH) + (NFC)] supérieur ou égal à 5 % et inférieur ou égal à 50 % et de préférence supérieur ou égal à 5 % et inférieur ou égal à 30 %.

30 Selon un mode privilégié de l'invention, elles comprennent des nanofibrilles de cellulose sous une forme associée à de la carboxyméthylcellulose (CMC) de haut degré de substitution dans un

rapport pondéral (CMC)/ [(CMC) +(NFC)] supérieur ou égal à 5 % et inférieur ou égal à 25 %.

On peut également associer à la CMC un autre dérivé polyhydroxylé, comme le saccharose, le propylène glycol ou le polyéthylèneglycol par exemple. Dans ce cas particulier, le rapport pondéral (CMC)/[(polyOH) total + (NFC)] est alors abaissé significativement.

En ce qui concerne les quantités en nanofibrilles de cellulose et polyOH, pouvant être utilisées selon l'invention, il est clair qu'elles sont fonction du type de la forme galénique visée et/ou de l'effet recherché au niveau de la formulation cosmétique par exemple renforcer un effet hydratant ou encore apporter un effet protecteur de l'épiderme comme dans les formulations dépilatoires.

C'est ainsi que dans des formes galéniques de type crème seront présentes des quantités supérieures en agent texturant selon l'invention comparativement à celles mises en oeuvre dans des formulations de type fluide.

De préférence, la quantité en mélange nanofibrilles de cellulose et poly OH(s) est ajustée de manière à ce que lesdites nanofibrilles soient présentes à raison d'environ 0,1 à 20 % et, plus préférentiellement, d'environ 0,15 et 5 % en poids de la formulation cosmétique.

A titre illustratif, on peut proposer pour la préparation des formulations de type crème une concentration en nanofibrilles de cellulose et polyOH variant entre 0,11 et 40 %, et pour les formulations de type fluide, une concentration comprise entre 0,11 et 10 %. Les valeurs sont proposées pour un rapport pondéral (poly OH)/[(poly OH) + (NFC)] supérieur ou égal à 5 % et inférieur ou égal à 50 %.

La composition solide redispersable de nanofibrilles de cellulose, mise en oeuvre selon l'invention, peut contenir outre le ou les composé(s) organique(s) polyhydroxylé(s) défini(s) ci-dessus, au moins un co-additif choisi parmi :

- les composés de formule $(R_1R_2N)COA$, dans laquelle R_1 ou R_2 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C10, de préférence en C1-C5, A représente l'hydrogène, un radical alkyle en C1-C10, de préférence en C1-C5, ou encore le groupement $R'_1R'_2N$ avec R'_1 , R'_2 , identiques ou différents, représentant l'hydrogène ou un radical alkyle en C1-C10, de préférence en C1-C5 et

- les tensioactifs anioniques, non ioniques ou amphotères, ces co-additifs pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

A titre représentatif de ces tensioactifs on peut notamment citer ceux identifiés ci-après dans le texte.

Notons que l'utilisation de ces co-additifs permet, en combinaison avec le polyOH comme par exemple la carboxyméthylcellulose, de renforcer le profil rhéofluidifiant des nanofibrilles de cellulose, après redispersion.

En ce qui concerne les composés du type $(R_1R_2N)COA$, on préfère utiliser les composés comprenant deux fonctions amides. De préférence, on utilise l'urée comme co-additif.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ces compositions solides redispersables de nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes, comprennent de la cellulose carboxylée à haut degré de substitution et en tant que co-additif au moins un composé choisi parmi les tensioactifs.

Lorsque les nanofibrilles de cellulose mises en oeuvre selon l'invention sont associées à un ou plusieurs composés polyhydroxylés et à un ou plusieurs co-additif(s) précités, la teneur en composé(s) polyhydroxylé(s) et co-additif(s) est supérieure ou égale à 5 % en poids et inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids en nanofibrilles, composé(s) polyhydroxylé(s) et co-additif(s).

Les nanofibrilles utilisées selon l'invention peuvent être obtenues à partir de différents procédés, déjà décrits dans la littérature.

En particulier on pourra se référer au procédé décrit dans la demande de brevet européen EP-A-726 356.

Le traitement y est effectué sur de la pulpe de végétaux à parois primaires à savoir de la pulpe humide, déshydratée, conservée par ensilage ou partiellement dépectinée, comme par exemple de la pulpe de betterave, après que celle-ci ait subi une étape d'extraction préalable du saccharose, selon les méthodes connues de la technique. Plus précisément, ce traitement met en oeuvre une première extraction acide ou basique, à l'issue de laquelle on récupère un premier résidu solide, suivie éventuellement d'une seconde extraction, effectuée dans des conditions alcalines, du premier résidu solide, la récupération d'un second résidu solide, le lavage puis le blanchiment des deux résidus de matériau cellulosique réunis, la dilution du troisième résidu solide obtenu à l'issue de l'étape de blanchiment, puis la dilution de la suspension résultante, de manière à obtenir un taux de matières sèches compris entre 2 et 10 % en poids, et enfin une étape d'homogénéisation, comprenant, au moins un cycle de la suspension diluée.

Cette étape d'homogénéisation, correspond à une opération de mixage, broyage ou une opération de cisaillement mécanique élevé quelconque, suivie d'un ou plusieurs passages de la suspension de cellules à travers un orifice de petit diamètre, soumettant la suspension à une chute de pression d'au moins 20 mPa et à une action de cisaillement à vitesse élevée suivie d'un impact de décélération à vitesse élevée. L'homogénéisation de la suspension cellulosique est obtenue par un nombre de passages pouvant varier entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 5, jusqu'à l'obtention d'une suspension stable.

En ce qui concerne le protocole détaillé de chacune des étapes de ce traitement, on se reportera à la description de la demande identifiée ci-dessus.

Le procédé qui vient d'être décrit permet d'obtenir des nanofibrilles qui conservent à leur surface des acides carboxyliques et/ou des polysaccharides.

5 Dans le cas des nanofibrilles de cellulose utilisées selon l'invention, un composé polyhydroxylé de type par exemple cellulose carboxylée, est introduit dans le protocole de préparation décrit ci-dessus, soit avant la mise en oeuvre de l'étape d'homogénéisation soit après qu'un cycle d'homogénéisation ait été opéré.

10 Il est à noter que cette variante de procédé est décrit dans la demande de brevet internationale numéro PCT/FR 97/012911, à laquelle on pourra se référer si nécessaire.

Le procédé de préparation des nanofibrilles de cellulose, additivées en composé(s) polyhydroxylé(s) consiste, dans une première étape, à ajouter à la suspension de nanofibrilles, éventuellement ayant
15 subi au moins un cycle d'homogénéisation, au moins une partie du composé polyhydroxylé considéré et éventuellement du ou des co-additifs. Puis, dans une seconde étape, on met en oeuvre une étape de séchage de la suspension ainsi additivée.

En fait, l'addition d'au moins une partie du composé
20 polyhydroxylé et éventuellement du ou des co-additifs peut être effectuée selon trois variantes :

- soit à l'issue de l'étape d'homogénéisation et selon un mode privilégié, après que cette dernière ait subi au moins une étape de concentration,
- 25 - soit à la suspension à l'issue de l'étape d'homogénéisation, avant que cette dernière ait subi au moins une étape de concentration, ou encore
- avant ou pendant l'étape d'homogénéisation, la pulpe ayant alors subi au moins un cycle de l'étape d'homogénéisation.

30 L'étape ou les étapes de concentration peuvent être effectuées par tout moyen conventionnel jusqu'à l'obtention d'un extrait sec d'environ

35 % en poids. Plus particulièrement, l'extrait sec est compris entre 5 et 25 % en poids.

Préalablement à l'étape de séchage proprement dite, il peut être avantageux d'effectuer une mise en forme, à savoir par extrusion ou granulation, de la suspension qui a été concentrée. La température de l'étape de séchage est bien entendu retenue de manière à limiter toute dégradation des acides carboxyliques, des polysaccharides acides, des hémicelluloses, des composés polyhydroxylés et le cas échéant des co-additifs. Elle est plus particulièrement comprise entre 30 et 80°C, de préférence entre 30 et 60°C.

L'étape de séchage, réalisée par des moyens conventionnels, est effectuée de manière à maintenir au minimum 3 % en poids d'eau par rapport au poids du solide fabriqué. Plus particulièrement, le poids d'eau maintenu est compris entre 10 et 30 % en poids. Une telle mise en oeuvre permet de ne pas dépasser le seuil au-delà duquel la redispersion des nanofibrilles ne peut plus être complète.

Avantageusement, la suspension de nanofibrilles de cellulose obtenue par redispersion dans l'eau du mélange, obtenu selon le protocole décrit précédemment, présente un niveau de viscosité correspondant à au moins 50 % pour un taux de cisaillement d'au moins 1 s⁻¹, du niveau de viscosité d'une suspension de nanofibrilles de cellulose n'ayant pas subi d'étape de séchage et ne comprenant pas de composé polyhydroxylé ni de co-additifs.

Bien entendu, les nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes chargées de préférence en acide et associées à un composé polyhydroxylé et éventuellement à un co-additif sont mises en oeuvre dans les formulations cosmétiques obtenues selon l'invention, en mélange avec au moins un véhicule compatible avec une application capillaire, cutanée ou solaire.

Le terme "compatible" avec une application sur le cheveu et/ou la peau signifie ici que ce véhicule n'abîme pas ou n'exerce pas un effet

néгатif sur l'aspect du cheveu et/ou de la peau ou ne crée pas une irritation de la peau et/ou de l'oeil et/ou du cuir chevelu.

La présente invention a également pour objet des formulations cosmétiques mettant en oeuvre à titre d'agent texturant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes sous une forme sèche dispersable et associées à au moins un composé organique polyhydroxylé tel que défini précédemment. Ces formulations peuvent également contenir un additif comme défini ci-dessus.

De préférence, les formulations cosmétiques conformes à l'invention, font appel à un véhicule, ou à un mélange de plusieurs véhicules, présent dans lesdites formulations à des concentrations comprises entre 0,5 et 99,5 % environ et plus préférentiellement entre 5 et 90 % environ.

Les véhicules compatibles avec les formulations selon l'invention comprennent par exemple ceux utilisés dans les spray, les mousses, les toniques, les gels, les shampooings, ou encore les lotions de rinçage.

Bien entendu le choix du véhicule approprié dépend de l'application spécifique visée par la formulation. Un véhicule convenant pour une formulation destinée à demeurer sur la surface de laquelle elle a été appliquée (par exemple spray, mousse, lotion, tonique ou gel), ne sera pas le véhicule approprié pour une formulation devant être rincée après utilisation (par exemple shampooing conditionneur, lotion de rinçage).

Les véhicules susceptibles d'être utilisés peuvent donc être simples ou complexes et inclure un grand nombre de produits habituellement utilisés dans les formulations cosmétiques destinées à un usage capillaire, cutané ou solaire.

Il peut ainsi s'agir d'eau complémentée éventuellement en un solubilisant pour dissoudre ou disperser les principes actifs utilisés, tels que les alcools en C₁-C₆, et leurs mélanges, en particulier éthanol, isopropanol ou propylèneglycol, et leurs mélanges.

Avantageusement, on note une bonne compatibilité des nanofibrilles de cellulose associées à au moins un composé organique polyhydroxylé à l'égard des solubilisants de type alcool. Les propriétés texturantes de ces nanofibrilles de cellulose ne sont pas altérées en milieux hydroalcooliques.

De même, elles conservent leurs propriétés dans des milieux dits plus agressifs, soit très acides tels que les crèmes aux α -hydroxyacides ou des milieux alcalins comme les formulations dépilatoires ou lotions pour permanentes.

Les exemples 2 et 3 présentés ci-après rendent compte de ce comportement avantageux des nanofibrilles de cellulose associées à au moins un polyOH en application cosmétique.

Avantageusement, les NFC formulés selon l'invention s'avèrent d'excellents agents structurants des milieux cosmétiques et conservent leurs propriétés dans le temps. Leur pouvoir viscosant est supérieur à celui des celluloses microcristallines.

On peut également associer, dans une phase grasse distincte de la phase aqueuse des NFC selon l'invention, un ou plusieurs émoullients choisis parmi : des huiles minérales (comme le Marcol 82[®]), des huiles végétales ou d'origine marine, des hydrocarbures halogénés, le linalol, des esters (comme le myristate d'isopropyle), et des silicones compatibles avec une application cosmétique (en particulier les cyclodiméthicones et diméthicones et dérivés et l'hexaméthylidisiloxane) et leurs dérivés ou mélanges.

Lorsque les formulations cosmétiques se présentent sous la forme de sprays, lotions toniques, gels, ou mousses, les solvants préférentiels comprennent l'eau, l'éthanol, les dérivés volatils de silicone, et leurs mélanges. Les solvants utilisés dans ces mélanges peuvent être miscibles ou non miscibles les uns avec les autres. Les mousses et les sprays aérosol peuvent aussi utiliser n'importe quel propulseur capable de générer les produits sous forme de mousse ou de sprays fins, uniformes.

A titre d'exemples, on peut citer le diméthyléther, le propane, le n-butane, ou l'isobutane.

5 Dans le cas où les formulations cosmétiques sont destinées à une application locale topique, les véhicules doivent avoir de bonnes propriétés édoniques, être compatibles avec tous les autres composants, et présenter une parfaite innocuité.

10 Ces véhicules peuvent prendre un grand nombre de formes, de type émulsion, mousses, sprays... Par exemple, les véhicules sous forme d'émulsions incluent les émulsions eau dans silicone, eau dans huile, huile dans eau, et huile dans eau dans silicone. Ces émulsions couvrent une grande plage de viscosité, par exemple de 100 à 20000 nPa.s à 25°C. Ces émulsions peuvent aussi être délivrées sous forme de sprays en utilisant soit un dispositif de type pompe mécanique, soit pressurisé par l'emploi d'un gaz propulseur.

15 Ces véhicules peuvent également être délivrés sous forme de mousse.

20 Parallèlement aux véhicules identifiés précédemment, les formulations cosmétiques selon l'invention peuvent contenir des agents tensioactifs, mis en oeuvre pour disperser, émulsionner, solubiliser, stabiliser divers composés utilisés notamment pour leur propriété émolliente ou hydratante. Ils peuvent être de type anionique, non-ionique, cationique, zwitterionique ou amphotère. A titre illustratif de ces composés on peut plus particulièrement citer :

25 – les agents tensioactifs anioniques tels que les alkylesters sulfonates, les alkylsulfates, les alkylamides sulfates et les sels d'acides gras saturés ou insaturés ;

30 – les agents tensioactifs non-ioniques tels que les alkylphénols polyoxyalkylénés, les glucosamides, glucamides, les glycérolamides dérivés de N-alkylamines, les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés, les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe ou résultant de la condensation

de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, les oxydes d'amines, les alkylpolyglycosides et leurs dérivés polyoxyalkylénés, les amides gras en C₈-C₂₀ et les acides gras, les amides, amines, amidoamines éthoxylés ;

– les agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques tels que ceux de type bétaine comme les bétaines, les sulfo-bétaines, les amidoalkylbétaines et les sulfo-bétaines, les alkylsultaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydroxylats de protéines, les cocoamphoacétates et cocoamphodiacétates, les alkylampho-propionates ou -dipropionates, les dérivés amphotères des alkylpolyamines.

Peuvent également être présents des agents conditionneurs.

Parmi ceux-ci, on peut mentionner ceux d'origine synthétique plus connus sous le nom polyquaternium comme les polyquaterniums -2, -7, et -10, les dérivés cationiques de polysaccharides, comme la cellulose cocodimonium hydroxyéthyl, le guar hydroxypropyl trimonium chlorure, l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure, les dérivés non volatils de silicones comme l'amodiméthicone, les cyclométhicones, les organopolysiloxanes non hydrosolubles et non volatils comme les huiles, résines ou gommages telles que les gommages diphényldiméthicone.

Les formulations cosmétiques peuvent également contenir des polymères présentant des propriétés filmogènes pouvant être utilisés pour apporter une fonction fixante. Ces polymères sont généralement présents à des concentrations comprises entre 0,01 et 10 %, préférentiellement entre 0,5 et 5 %. Ils sont préférentiellement du type polyvinylpyrrolidone, copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, copolymères polyériphtale d'éthylène glycol/polyéthylène glycol, polymères copolyesters téréphtaliques sulfonés.

Les formulations cosmétiques peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice, en quantités de l'ordre de 0,01-10 %, de préférence environ 0,1-5 % en poids, dérivés tels que les dérivés cellulosiques, les polyvinylesters greffés sur des

squelettes polyalkylènes, les alcools polyvinyliques, les polymères copolyesters téréphtaliques sulfonés, les monoamines ou polyamines éthoxylées et les polymères d'amines éthoxylées.

5 On peut également incorporer aux formulations cosmétiques des agents hydratants. A titre illustratif de ces derniers, on peut notamment citer le glycérol, le propylène glycol, l'urée, le collagène, la gélatine, et des émollients qui sont généralement choisis parmi les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux ou leurs dérivés hydrogénés,
10 les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, les diols, les esters gras, les silicones.

A ces composés, on rajoute généralement un ou des parfums, des agents colorants et/ou agents opacifiants comme des pigments.

15 Pour protéger la peau et/ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, on peut ajouter à ces formulations des filtres solaires qui sont soit des composés organiques absorbant fortement le rayonnement UV ou des particules minérales à l'état nanoparticulaire, comme l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium.

20 Des principes actifs, comme les vitamines, les α -hydroxyacides, les dérivés de plantes, les extraits marins, à propriétés purement cosmétiques, peuvent être incorporés dans les formulations contenant des NFC en vue d'une action traitante.

25 De même les NFC sont des agents texturants privilégiés des formulations dépilatoires tels que les milieux à base de thioglycolate de calcium par exemple.

30 Des agents conservateurs comme les esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisé traditionnellement dans les compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3 % en poids conformément à l'annexe VII de la réglementation cosmétique.

5 Finalement, les formulations cosmétiques peuvent aussi
contenir des polymères viscosants ou gélifiants comme les polyacrylates
réticulés de type CARBOPOL® commercialisés par GOODRICH, les
dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la
carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés comme l'hydroxypropyl
guar tel que Jaguar HP®, la caroube, la gomme de tara ou de cassia, la
gomme xanthane tel que le Rhodicare®, les succinoglycans, les alginates,
les carraghénanes, les dérivés de la chitine ou toute autre
polysaccharide à fonction texturante.

10 Il est clair que le choix de ces composés dits conventionnels et
l'appréciation de leurs quantités respectives sont directement liés au type
de formulation envisagée, à savoir gel, crème, lait, spray, lotion... et au
caractère édonique recherché. Ces ajustements relèvent en fait
d'opérations de routine pour le formulateur en cosmétique.

15 Les formulations cosmétiques selon l'invention peuvent être
avantageusement mises en oeuvre dans les domaines capillaire, solaire,
soin corporel et du maquillage.

 Les exemples soumis ci-après, sont présentés simplement à
titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

20 **EXEMPLE 1**

Préparation d'un mélange nanofibrilles de cellulose et de
carboxyméthylcellulose.

25 Une carboxyméthylcellulose, de degré de substitution égal à 1,2
(CMC BLANOSE® 12M8P d'AQUALON) est mise en solution dans de l'eau
distillée.

30 La solution est ensuite ajoutée à la dispersion-mère de
nanofibrilles à 2,3 % en nanofibrilles de cellulose et préhomogénéisée à
l'Ultra-Turrax à 14 000 tr/mn (1 mn pour 100 g de dispersion). L'ensemble
est agité à la pale défloculeuse à 1 000 tr/mn pendant 30 mn.

La quantité de carboxyméthylcellulose ajoutée est de 15 % en poids, par rapport au poids de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthylcellulose.

5 Le mélange est ensuite versé dans des coupelles puis séché soit dans une étuve ventilée à 40°C, jusqu'à un extrait sec de 92 %, contrôlé par dosage d'eau par la méthode KARL-FISCHER.

Le mélange séché est ensuite broyé, puis tamisé sur un tamis de 500 µm.

10 La poudre obtenue est redispersée à raison de 0,43 % en poids de nanofibrilles de cellulose et de carboxyméthyl cellulose dans de l'eau distillée. L'agitation s'effectue à la pale défloculeuse à 1 000 tr/mn pendant 5 mn ou 30 mn. Cette dispersion est mise en oeuvre dans les exemples ci-après.

15 **EXEMPLE 2**

Comportement de NFC associées à de la CMC en milieu alcoolique.

20 Pour ce faire, on disperse dans de l'eau, sous cisaillement, le mélange NFC/CMC préparé en exemple 1 puis l'on rajoute ou non l'alcool considéré.

Le tableau I présenté ci-après rend compte de la composition des deux milieux hydroalcooliques ainsi préparés. Les viscosités de ces milieux et d'un milieu témoin (eau) sont évaluées à l'aide d'un viscosimètre de type BROOCKFIELD LVT.

25 Les résultats figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Viscosité Pa.s	NFC additivé 85/15 CMC 0,43 %		
	Ethanol 10 %	Propylène glycol 10 %	Eau distillée
1 s ⁻¹	0,8	0,85	0,60
100 s ⁻¹	0,04	0,04	0,035

EXEMPLE 3

Comportement de NFC associés à de la CMC en milieu acide ou alcalin.

5

Le mélange NFC préparé selon l'exemple 1 est introduit dans de l'eau tamponnée à un pH de 4 ou de 9. Le comportement rhéologique de ce milieu est apprécié au regard d'un milieu témoin comprenant 1 % en celluloses microcristallines additivées en CMC. Le tableau II rend compte de l'évolution de la viscosité au cours du temps.

10

TABLEAU II

Agent texturant	j	Viscosité Pa.s			
		1s ⁻¹		100 s ⁻¹	
		pH=4	pH=9	pH=4	pH=9
0,43 % en NFC additivées 85/15 CMC	1j	0,35	0,55	0,015	0,02
	5j	0,35	0,65	0,015	0,02
1 % en Celluloses Micro- cristallines additivées CMC	1j			0,02	0,03
	5j			0,02	0,03

15

On note que les NFC formulés selon l'invention s'avèrent d'excellents agents structurants des milieux cosmétiques et conservent leurs propriétés dans le temps. Leur pouvoir viscosant est supérieur à celui des celluloses microcristallines.

EXEMPLE 4Formulations cosmétiques selon l'invention.

Ces formulations contiennent le mélange NFC/CMC préparé en
 5 exemple 1.

1) Crème aux α -hydroxy acides

Ingrédients	% en poids
-------------	------------

Phase A

Alcool cétéarylique	8
10 Phosphate de cétyle de diéthylamine	2
Copolymère d'eicosène/PVP	2
Néopentanoate d'octyldodécyle	10
Mirasil [®] DM 300 : Diméthicone	1

Phase B

15 NFC/CMC	0,2
Propylène glycol	5
Eau	q.s. 100

Phase C

Alpha hydroxy acides	5
----------------------	---

20 Phase D

Triéthanolamine	1,8
-----------------	-----

Phase E

Conservateur	q.s.
--------------	------

25 **2) Exfoliant doux pour le corps**

Ingrédients	%
-------------	---

Phase A

Eau	q.s. 100
-----	----------

Phase B

30 NFC/CMC	1
------------	---

Phase C

	Laurylsulfate de magnésium	8,5
	Cocoyl sarcosinate de sodium	1,0
	Hydroxyde de sodium à 55 %	0,50
	Lauramide de diéthylamine	2,0
5	Acide stéarique	1,0
	Géropon AC78 [®] : cocoyl iséthionate de sodium	13
	Phase D	
	Oxyde de polyéthylène	20
	Phase E	
10	Conservateur	q.s.
	Parfum et colorant	q.s.
	3) Lotion dépilatoire	
	Ingrédients	%
15	Phase A	
	NFC/CMC	0,5
	Eau	q.s. 100
	Phase B	
	Propylène glycol	5
20	Phase C	
	Huile minérale et alcool de lanoline	5
	Polysorbate 80 et acétate de cétyle et alcool de lanoline acétylé	2
	Stéarate de PEG-100 et stéarate de glycéryle	2
25	Phase D	
	Thioglycolate de calcium	5
	Hydroxyde de calcium	6
	Phase E	
	Conservateur, colorant, parfum	q.s. pour 100

REVENDICATIONS

5 1. Utilisation de nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes à titre d'agent texturant dans des formulations cosmétiques, caractérisée en ce que lesdites nanofibrilles de cellulose se présentent sous une forme sèche dispersable et sont associées à au moins un composé organique polyhydroxylé (polyOH).

10 2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé organique polyhydroxylé (polyOH) est choisi parmi les carbohydrates et leurs dérivés et les polyalcools.

15 3. Utilisation selon la revendication 2 caractérisée en ce que les carbohydrates sont de préférence choisis parmi les monosaccharides linéaires ou cyclique en C₃ à C₆, les oligosaccharides, les polysaccharides et leurs dérivés gras comme les sucroesters d'acides gras, les carbohydrates alcool, acides et éthers.

20 4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé organique polyhydroxylé (polyOH) est de préférence choisi parmi la carboxyméthylcellulose, la gomme xanthane, le guar, le sorbitol, le saccharose et leurs mélanges.

25 5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose possèdent un taux de cristallinité inférieur ou égal à 50 %.

6. Utilisation selon la revendication 5 caractérisée en ce que le taux de cristallinité est compris entre 15 et 50 % et de préférence inférieure à 50 %.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose présentent au moins 80 % de cellules à parois primaires.

30 8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose sont issues de cellules constituées de préférence d'au moins environ 80 % de parois primaires.

9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose sont chargées en acides carboxyliques et en polysaccharides acides, seuls ou en mélange.

5 10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que le composé organique polyhydroxylé est associé aux nanofibrilles de cellulose dans un rapport pondéral (polyOH)/[(polyOH) + (NFC)] supérieur ou égal à 5 % et inférieur ou égal à 50 %.

10 11. Utilisation selon la revendication 10 caractérisée en ce que le rapport pondéral (polyOH)/[(polyOH) + (NFC)] est de préférence supérieur ou égal à 5 % et inférieur ou égal à 30 %.

15 12. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 11 caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose y sont associées à de la carboxyméthylcellulose (CMC) de haut degré de substitution dans un rapport pondéral (CMC)/[(CMC) +(NFC)] supérieur ou égal à 5 % et inférieur ou égal à 25 %.

13. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité en mélange nanofibrilles de cellulose et poly(OH)(s) est ajustée de manière à ce que lesdites nanofibrilles soient utilisées à raison de 0,1 à 20 % en poids de la formulation cosmétique.

20 14. Utilisation selon la revendication 13 caractérisée en ce que les nanofibrilles sont utilisées à raison de 0,15 à 5 % en poids.

15. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les nanofibrilles de cellulose et le poly OH sont en outre associées à au moins un co-additif choisi parmi :

25 - les composés de formule (R¹R²N)COA, dans laquelle R¹ ou R², identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₅, A représente l'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₅, ou encore le groupement R¹R²N avec R¹, R², identiques ou différents, représentant l'hydrogène
30 ou un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₅ et

- les tensioactifs non ioniques, anioniques ou amphotères et leurs mélanges.

5 16. Utilisation selon la revendication 15 caractérisée en ce que la teneur en composé(s) polyhydroxylé(s) et en co-additif(s) est supérieure ou égale à 5 % en poids et inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids en nanofibrilles, composé(s) polyhydroxylé(s) et en co-additif(s).

10 17. Formulation cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend à titre d'agent texturant des nanofibrilles de cellulose essentiellement amorphes sous une forme sèche dispersable et associées à au moins un composé organique polyhydroxylé, tels que définis selon l'une des revendications 1 à 14 et le cas échéant à au moins un additif selon la revendication 15 ou 16.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 551488
FR 9713182

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO 97 29734 A (L'OREAL) 21 août 1997 * page 5, ligne 26-34; revendications 1,3-8 *	1-6,9-12
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 222 (C-435), 18 juillet 1987 & JP 62 039507 A (DAICEL CHEM IND LTD), 20 février 1987 * abrégé *	1-4
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 054 (C-008), 23 avril 1980 & JP 55 024108 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 21 février 1980 * abrégé *	1-4
E,D	--- WO 98 02486 A (RHONE-POULENC) 22 janvier 1998 * page 5, ligne 1-3; revendications 1,25 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
28 juillet 1998		Beyss, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		