

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 142 086

②1 N° d'enregistrement national : **22 11967**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/34 (2023.01), A 61 K 8/36, 8/72, A 61 Q 5/00, 19/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 **Date de dépôt** : 17.11.22.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 24.05.24 Bulletin 24/21.

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

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

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 **Inventeur(s)** : KASAI Takehiko, SHIMATANI Mitsuru, MITSUDA Shinobu, SHIROYA Toshifumi, FUKAHORI - MIZUNO Tomoko, ISOJIMA Tatsushi et OHSHIMA - YAMAMOTO Mariko.

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

⑦4 **Mandataire(s)** : Lavoix.

⑤4 **COMPOSITION COMPRENANT UNE GRANDE QUANTITÉ DE POLYOL.**

⑤7 **COMPOSITION COMPRENANT UNE GRANDE QUANTITÉ DE POLYOL**

La présente invention concerne une composition comprenant : (a) au moins un polymère cationique, (b) au moins un acide non polymère ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci ; (c) au moins un polyol ; et (d) de l'eau, dans laquelle la quantité de (c) polyol(s) dans la composition est de 10 % ou plus en poids, par rapport au poids total de la composition. La composition selon la présente invention peut présenter une adhérence réduite bien qu'elle comprenne une grande quantité de polyol tel que la glycérine.

Figure pour l'abrégié : néant

FR 3 142 086 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION COMPRENANT UNE GRANDE QUANTITÉ DE POLYOL

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une composition incluant une relativement grande quantité de polyol, ainsi qu'un processus cosmétique utilisant la composition.

CONTEXTE DE L'ART

[0002] On connaît déjà un polymère polyionique, qui peut se présenter sous la forme d'une particule et peut être formé avec un polymère cationique et un polymère anionique.

[0003] Par exemple, le document WO 2021/125069 divulgue une composition qui est utile pour des traitements cosmétiques et comprend, dans un mode de réalisation, au moins une particule de complexe polyionique comprenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique à base d'acide hyaluronique et au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus. Le document WO 2021/125069 divulgue également une composition spécifique qui inclut 5 % en poids de glycérine.

[0004] Par exemple, le document WO 2022/131351 divulgue une composition qui est utile pour des traitements cosmétiques et comprend, dans un mode de réalisation, au moins une particule de complexe polyionique comprenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique et au moins un acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus ou un sel de celui-ci, et au moins une charge. Le document WO 2022/131351 divulgue également des compositions spécifiques qui incluent 5 % en poids de glycérine.

DIVULGATION DE L'INVENTION

[0005] Un polyol tel que la glycérine est souvent utilisé à des fins cosmétiques pour une substance kératineuse telle que la peau. Cependant, une composition comprenant une grande quantité, c'est-à-dire 10 % ou plus en poids par rapport au poids total de la composition, de polyol tel que la glycérine a tendance à être collante.

[0006] Ainsi, un objectif de la présente invention est de fournir une composition qui peut montrer une adhérence réduite, tout en incluant une grande quantité, c'est-à-dire 10 % ou plus en poids par rapport au poids total de la composition, de polyol tel que la glycérine.

[0007] L'objectif ci-dessus de la présente invention peut être atteint par une composition, comprenant :

[0008] (a) d'au moins un polymère cationique,

[0009] (b) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci ;

- [0010] (c) au moins un polyol ; et
- [0011] (d) d'eau,
- [0012] dans laquelle
- [0013] la quantité du (des) (c) polyol(s) dans la composition est égale ou supérieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0014] Le polymère cationique peut être réticulé avec l'acide non polymérique b) ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci.
- [0015] Le (a) polymère cationique peut avoir au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement sélectionnée dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle.
- [0016] Le (a) polymère cationique peut être sélectionné dans le groupe consistant en les cyclopolymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallylammonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkyl ammonium, les (co)polyamines telles que les chitosans et les (co)polylysines, les (co)polyacides aminés cationiques tels que le collagène, les polymères de cellulose cationique et leurs sels.
- [0017] Il peut être préférable que le (a) polymère cationique soit choisi dans le groupe consistant en polylysines, chitosans et leurs mélanges.
- [0018] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0019] Le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou un (des) sel(s) de celui-ci peut être un acide organique ou des sels de celui-ci, de préférence un acide organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou un (des) sels de celui-ci et, plus préférentiellement, l'acide phytique ou des sels de celui-ci, l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique ou des sels de celui-ci, ou un mélange de ceux-ci.
- [0020] La quantité du (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou de sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0021] Il peut être préférable que le (c) polyol soit de la glycérine.
- [0022] Par ailleurs, la quantité du (c) polyol dans la composition selon la présente invention peut être de 95 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0023] La composition selon la présente invention peut comprendre en outre (e) au moins un polymère anionique.
- [0024] Le (e) polymère anionique peut être choisi parmi les polysaccharides, de préférence

l'acide hyaluronique et ses dérivés, les polymères de cellulose et leurs sels, et un mélange de ceux-ci, et plus préférentiellement l'acide hyaluronique et ses sels, la carboxyméthylcellulose et ses sels, et un mélange de ceux-ci.

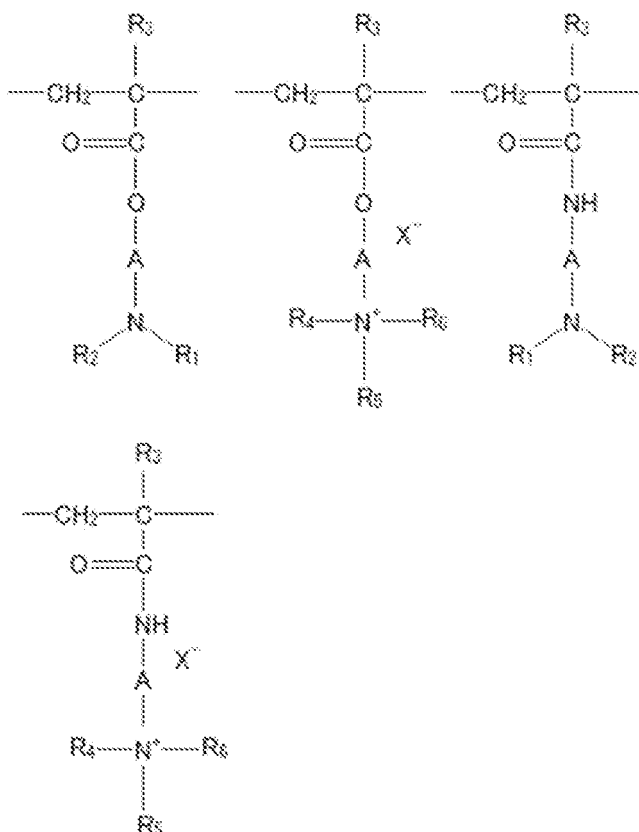
- [0025] La quantité du (des) (e) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0026] La composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique, de préférence, une composition cosmétique de soin et plus préférentiellement, une composition cosmétique de soin de la peau ou soin des cheveux.
- [0027] La présente invention concerne également un processus cosmétique de soin de matière kératineuse, comprenant
- [0028] l'application sur la substance kératineuse de la composition selon la présente invention ; et
- [0029] le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la substance kératineuse.

Meilleur mode de réalisation de l'invention

- [0030] Après des recherches diligentes, les inventeurs ont découvert qu'il est possible de proposer une composition qui peut présenter une adhérence réduite, tout en incluant une grande quantité, c'est-à-dire 10 % ou plus en poids par rapport au poids total de la composition, de polyol tel que la glycérine.
- [0031] Ainsi, la composition selon la présente invention comprend :
- [0032] (a) d'au moins un polymère cationique,
- [0033] (b) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci ;
- [0034] (c) au moins un polyol ; et
- [0035] (d) d'eau,
- [0036] dans laquelle
- [0037] la quantité du (des) (c) polyol(s) dans la composition est égale ou supérieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0038] La composition selon la présente invention peut présenter une adhérence réduite bien qu'elle comprenne une grande quantité de polyol tel que la glycérine.
- [0039] L'adhérence de la composition selon la présente invention est inférieure à celle de la composition comprenant l'ingrédient (c) dans une quantité de 10 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition, sans les ingrédients (a) et (b).
- [0040] Ainsi, la composition selon la présente invention peut offrir une texture améliorée telle qu'une sensation plus lisse au toucher.

- [0041] Le polyol tel que la glycérine est hydrophile et peut donc être facilement éliminé avec de l'eau à la surface d'une substance kératineuse. Cependant, les ingrédients (a) et (b) dans la composition selon la présente invention peuvent former un film de gel ou coacervat qui peut bien maintenir le polyol sur une substance kératineuse telle que la peau.
- [0042] Ainsi, la composition selon la présente invention peut également offrir des effets cosmétiques améliorés dérivés du polyol, tels que des effets hydratants renforcés.
- [0043] La composition, le processus et les autres propriétés selon la présente invention seront décrits de manière plus détaillée ci-après.
- [0044] (Polymère cationique)
- [0045] La composition selon la présente invention peut comprendre (a) au moins un polymère cationique.
- [0046] Il n'y a aucune limite sur le type du (a) polymère cationique. Deux types différents de polymères cationiques ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère cationique ou une combinaison de différents types de polymères cationiques peuvent être utilisés.
- [0047] Un polymère cationique a une densité de charge positive. La densité de charge du (a) polymère cationique peut être comprise entre 0,01 meq/g et 20 meq/g, de préférence entre 0,05 et 15 meq/g et, plus préférentiellement, entre 0,1 et 10 meq/g.
- [0048] Il peut être préférable que le poids moléculaire du (a) polymère cationique soit égal ou supérieur à 1.000, de préférence égal ou supérieur à 2.000, plus préférentiellement égal ou supérieur à 3.000, et encore plus préférentiellement égal ou supérieur à 4.000.
- [0049] Sauf indication contraire dans les descriptions, on entend par « poids moléculaire » un nombre de poids moléculaire moyen.
- [0050] Le (a) polymère cationique peut avoir au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement sélectionnée dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle. Le terme « groupe aminé » (primaire) signifie ici un groupe -NH₂.
- [0051] Le (a) polymère cationique peut être un homopolymère ou un copolymère. Par « copolymère », on entend aussi bien les copolymères obtenus à partir de deux sortes de monomères que ceux obtenus à partir de plus de deux sortes de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois sortes de monomères.
- [0052] Le (a) polymère cationique peut être choisi parmi les polymères cationiques naturels et synthétiques. Des exemples non limitatifs des (a) polymères cationiques sont comme suit.
- [0053] (1) Des homopolymères et copolymères dérivés d'esters et d'amides acryliques ou méthacryliques et comprenant au moins un motif choisi parmi les motifs des formules

suivantes :



[0054] dans laquelle :

[0055] R_1 et R_2 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrogène et alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple les groupes méthyle et éthyle ;

[0056] R_3 , qui peut être identique ou différent, est choisi parmi l'hydrogène et le CH_3 ;

[0057] les symboles A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple de 2 à 3 atomes de carbone et des groupes hydroxyalkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

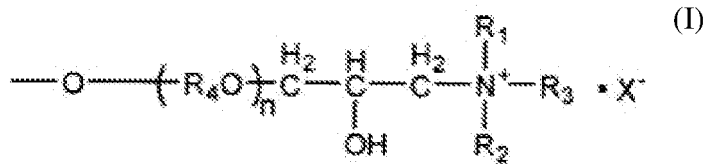
[0058] R_4 , R_5 et R_6 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et des groupes benzyle, et dans au moins un mode de réalisation, des groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et

[0059] X est un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique, tels que les anions méthosulfates et les halogénures, par exemple le chlorure et le bromure.

[0060] Les copolymères de la famille (1) ci-dessus peuvent également comprendre au moins une unité dérivée de co-monomères qui peuvent être choisis parmi les acrylamides, les méthacrylamides, les diacétones acrylamides, les acrylamides et les méthacrylamides

substitués sur l'atome d'azote avec (C₁-C₄) des groupes alkyle inférieurs, des groupes dérivés d'acides acryliques ou méthacryliques et de leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone et le vinylcaprolactame et des esters de vinyle.

- [0061] Voici quelques exemples de copolymères de la famille (1) :
- [0062] copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés avec du sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle,
- [0063] copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits, par exemple, dans la Demande de brevet européen N° 0 080 976,
- [0064] copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium,
- [0065] copolymères de méthacrylate ou d'acrylate de vinylpyrrolidone/dialkylaminoalkyl quaternisés ou non, décrits, par exemple, dans les Brevets français N° 2 077 143 et 2 393 573,
- [0066] terpolymères de méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone,
- [0067] copolymères de vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyldiméthylamine, copolymères de vinylpyrrolidone/diméthylaminopropylméthacrylamide quaternisés et
- [0068] polymères réticulés de sels de méthacryloyloxy(C₁-C₄)alkyltri(C₁-C₄)alkylammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation d'acrylamide avec du méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du chlorure de méthyle, l'homo- ou copolymérisation étant suivie d'une réticulation avec un composé contenant une insaturation oléfinique, en particulier le méthylènebisacrylamide.
- [0069] (2) Des polymères de cellulose cationiques tels que des dérivés d'éther de cellulose comprenant un ou plusieurs groupes ammonium quaternaire décrits, par exemple, dans le brevet français N° 1 492 597, tels que les polymères vendus sous les noms « JR » (JR 400, JR 125, JR 30M) ou « LR » (LR 400, LR 30M) par la société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupe triméthylammonium.
- [0070] Il est préférable que le polymère cellulosique cationique ait au moins un groupe ammonium quaternaire, de préférence un groupe trialkylammonium quaternaire et, plus préférentiellement, un groupe triméthylammonium quaternaire.
- [0071] Le groupe ammonium quaternaire peut être présent dans un groupe ammonium quaternaire pouvant être représenté par la formule chimique suivante (I):



[0072] dans laquelle

[0073] chacun des groupes R₁ et R₂ désigne un groupe alkyle C₁-C₃, de préférence un groupe méthyle ou éthyle et, plus préférentiellement, un groupe méthyle,

[0074] R₃ désigne un groupe alkyle C₁-C₂₄, de préférence un groupe méthyle ou éthyle et, plus préférentiellement, un groupe méthyle,

[0075] X⁻ désigne un anion, de préférence un halogénure et, plus préférentiellement, un chlorure,

[0076] n désigne un nombre entier compris entre 0 et 30, de préférence entre 0 et 10 et, plus préférentiellement, égal à 0, et

[0077] R₄ désigne un groupe alkylène en C₁-C₄, de préférence un groupe éthylène ou propylène.

[0078] La liaison éther la plus à gauche (-O-) dans la formule chimique ci-dessus (I) peut se fixer au cycle du sucre du polysaccharide.

[0079] Il est préférable que le groupe contenant l'ammonium quaternaire soit -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-N⁺(CH₃)₃.

[0080] (3) Des polymères de cellulose cationiques tels que les copolymères cellulosiques et les dérivés de cellulose greffés avec un monomère soluble dans l'eau d'ammonium quaternaire et décrits, par exemple, dans le Brevet U.S. No. 4,131,576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, par exemple, les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- et hydroxypropylcelluloses greffés, avec, par exemple, un sel choisi parmi les sels de méthacryloyl-ethyltriméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium et de diméthylallylammonium.

[0081] Les produits commerciaux correspondant à ces polymères incluent, par exemple, les produits vendus sous les noms « Celquat® L 200 » et « Celquat® H 100 » par la société National Starch.

[0082] (4) Des Polysaccharides cationiques non cellulosiques décrits dans les brevets U.S. N° 3,589,578 et 4,031,307, tels que les gommés de guar comprenant des groupes trialkylammonium cationiques, de l'acide hyaluronique cationique et du chlorure de dextrane hydroxypropyl trimonium. Des gommés de guar modifiées avec un sel, par exemple le chlorure, de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (chlorure de guar hydroxypropyltrimonium) peuvent également être utilisées.

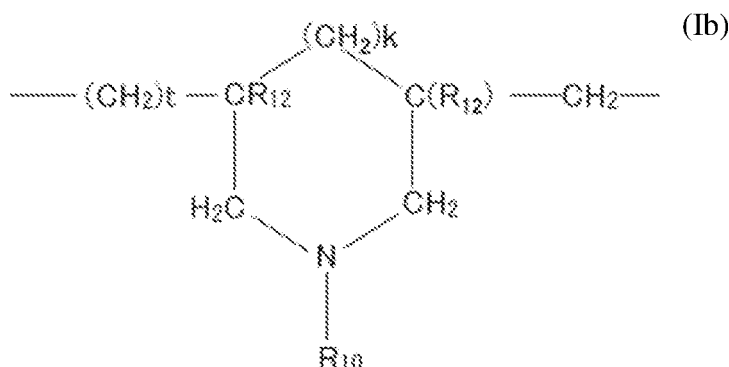
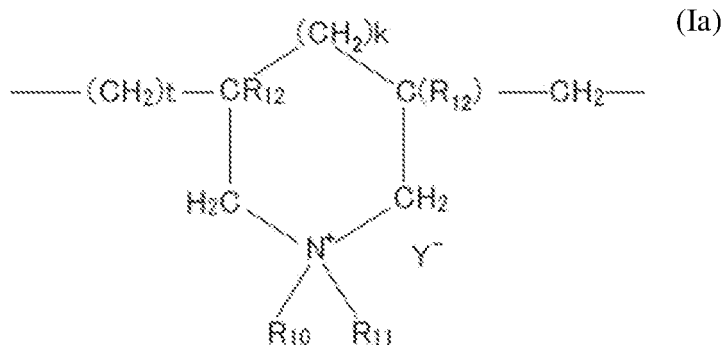
[0083] Ces produits sont vendus, par exemple, sous les noms commerciaux JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C15, JAGUAR® C17 et JAGUAR® C162 par la société MEYHALL.

[0084] (5) Des polymères comprenant des unités de pipérazinyl et des groupes alkylène ou

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

- [0085] (6) Des polyamino-amides solubles dans l'eau préparés, par exemple, par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyamino-amides étant facultativement réticulés avec une entité choisie parmi les épihalohydrines ; les diépoxydes ; les dianhydrides ; les dianhydrides insaturés ; les dérivés biinsaturés ; les bishalohydrines ; les bisazetidiniums ; les bishaloacydiamines ; les halogénures de bisalkyle ; les oligomères résultant de la réaction d'un composé difonctionnel qui est réactif avec une entité choisie parmi les bishalohydrines ; les bisazetidiniums, les bishaloacyldiamines, les halogénures de bisalkyle ; les épihalohydrines ; les dihydroxydes et les dérivés de bisinsaturés ; l'agent de réticulation étant utilisé dans une quantité allant de 0,025 à 0,35 mole par groupe amine de polyaminoamides ; ces polyaminoamides étant facultativement alkylés ou, s'ils comprennent au moins une fonction de amine tertiaire, il peuvent être quaternisés. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans les brevets français N° 2 252 840 et 2 368 508.
- [0086] (7) Des dérivés polyamino-amides résultant de la condensation de polyamines de polyalkylène avec des acides polycarboxyliques, suivis de l'alkylation avec des agents difonctionnels, par exemple, des polymères d'acide adipique/dialkylaminohydroxyalkyldialkylènetriamine dans lesquels le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, tels que les groupes méthyle, éthyle et propyle, et le groupe alkylène comprend de 1 à 4 atomes de carbone, tels qu'un groupe éthylène. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans le brevet français N° 1 583 363. Dans au moins un mode de réalisation, ces dérivés peuvent être choisis parmi des polymères d'acide adipique/diméthylaminohydroxypropyldiéthylènetriamine.
- [0087] (8) Des polymères obtenus par réaction d'une polyamine polyalkylène comprenant deux groupes amine primaires et au moins un groupe amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et des acides aliphatiques dicarboxyliques saturés comprenant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire de la polyamine polyalkylène par rapport à l'acide dicarboxylique peut varier de 0,8:1 à 1,4:1 ; le polyamino amide résultant de cette réaction avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire de l'épichlorhydrine par rapport au groupe amine secondaire de la polyamino amide allant de 0,5:1 à 1,8:1. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans les Brevet U.S. N° 3,227,615 et 2,961,347.
- [0088] (9) Des cyclopolymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallyl-ammonium, tels que les homopolymères et copolymères comprenant, en tant que

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



[0089] dans laquelle :

[0090] k et t, qui peuvent être identiques ou différents, sont égaux à 0 ou 1, la somme k+t étant égale à 1 ;

[0091] R₁₂ est choisi parmi les groupes hydrogène et méthyle ;

[0092] R₁₀ et R₁₁, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, des groupes d'hydroxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle comprend, par exemple, de 1 à 5 atomes de carbone et des groupes amidoalkyle inférieurs (C₁-C₄), ou R₁₀ et R₁₁ peuvent former, avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, des groupes hétérocycliques tels que le pipéridinyl et le morpholinyl et

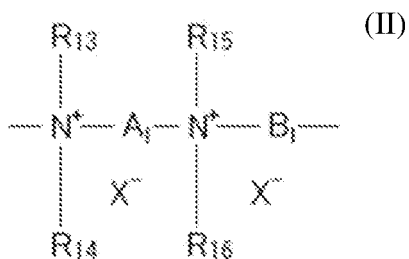
[0093] Y' est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate et phosphate. Ces polymères sont décrits, par exemple, dans le brevet français N°2 080 759 et dans son certificat d'addition 2 190 406.

[0094] Dans un mode de réalisation, R₁₀ et R₁₁, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0095] Parmi ces polymères, on peut citer, notamment, le chlorure d'ammonium (co)polydiallyldialkyle tel que l'homopolymère de chlorure de diméthyl-diéthylammonium (polyquaternium-6) commercialisé sous le nom « MERQUAT® 100 » par la société CALGON (et ses homologues de masse moléculaire moyenne à faible poids) et les copolymères du chlorure de diallyldiméthyleammonium et de l'acrylamide com-

mercialisé sous le nom « MERQUAT® 550 ».

[0096] Des polymères de diammonium quaternaire comprenant au moins un motif répété de formule (II) :



[0097] dans laquelle :

[0098] R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes aliphatiques, alicycliques et aryle aliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone et des groupes aliphatiques hydroxyalkyle inférieurs, ou bien R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , ensemble ou séparément, avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles comprenant alternativement un deuxième hétéroatome autre que l'azote, ou encore R_{13} , R_{14} , R_{15} , and R_{16} qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes alkyle linéaires ou ramifiés $\text{C}_1\text{-C}_6$ substitués par au moins un groupe choisi parmi les groupes alkyle, les groupes ester, les groupes acyle, les groupes amide, les groupes $-\text{CO-O-R}_{17}\text{-E}$ et les groupes $-\text{CO-NH-R}_{17}\text{-E}$, où R_{17} est un groupe alkylène et E est un groupe ammonium quaternaire ;

[0099] A_1 et B_1 , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes polyméthylène comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, qui peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et qui peuvent comprendre, liés ou intercalés dans la chaîne principale, au moins une entité choisie parmi les cycles aromatiques, l'oxygène, le soufre, les groupes sulfoxyde, les groupes sulfone, les groupes disulfure, les groupes amino, les groupes alkylamino, les groupes hydroxyle, les groupes ammonium quaternaire, les groupes uréido, les groupes amide et les groupes ester, et

[0100] X^- désigne un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique ;

[0101] étant entendu que A_1 , R_{13} et R_{15} peuvent former, avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazine ;

[0102] si A_1 est choisi parmi les groupes alkylène ou hydroxyalkylène linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, B_1 peut être choisi parmi :

[0103] $-(\text{CH}_2)_n\text{-CO-E}'\text{-OC-(CH}_2)_n\text{-}$

[0104] où E' est choisi parmi :

[0105] a) des résidus glycoliques de formule $-\text{O-Z-O-}$, où Z est choisi parmi des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés et des groupes des formules suivantes :

[0106] $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_x\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

[0107] $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_y\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$

[0108] où x et y, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des entiers allant de 1 à 4, qui représentent un degré défini et unique de polymérisation, et des nombres allant de 1 à 4, qui représentent un degré moyen de polymérisation ;

[0109] b) un résidu de diamine bissecondaire tel que des dérivés de pipérazine ;

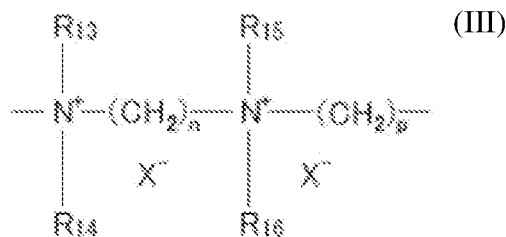
[0110] c) des résidus de diamine bis-primaire de formule -NH-Y-NH-, dans lesquels Y est choisi parmi des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés et le groupe divalent -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- ; et

[0111] d) des groupes uréylène de formule -NH-CO-NH-.

[0112] Dans au moins un mode de réalisation, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

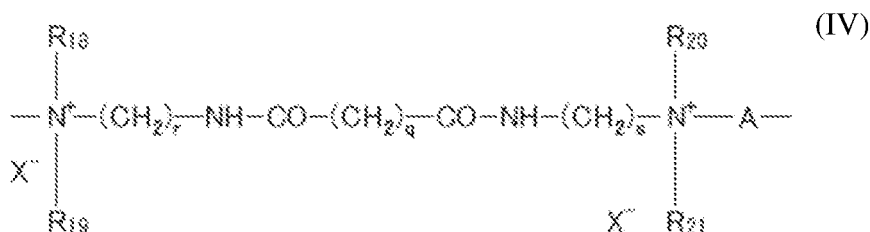
[0113] Les polymères de ce type sont décrits, par exemple, dans les brevets français N°2 320 330 ; 2 270 846 ; 2 316 271 ; 2 336 434 ; et 2 413 907 et dans les brevets US N° 2,273,780 ; 2,375,853 ; 2,388,614 ; 2,454,547 ; 3,206,462 ; 2,261,002 ; 2,271,378 ; 3,874,870 ; 4,001,432 ; 3,929,990 ; 3,966,904 ; 4,005,193 ; 4,025,617 ; 4,025,627 ; 4,025,653 ; 4,026,945 et 4,027,020.

[0114] Parmi les exemples non limitatifs de ces polymères figurent ceux comprenant au moins un motif répété de formule (III) :



[0115] dans laquelle R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des groupes alkyle et hydroxyalkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, n et p, qui peuvent être identiques ou différents, sont des entiers allant de 2 à 20, et X⁻ est un anion dérivé d'un acide inorganique ou organique.

[0116] (11) les polymères d'ammonium polyquaternaire comprenant des motifs de formule (IV) :



[0117] dans laquelle :

[0118] R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrogène, méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle, -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH, où p est choisi parmi des entiers compris entre 0 et 6, sous

- réserve que R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ne soient pas simultanément de l'hydrogène,
- [0119] r et s, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi des entiers allant de 1 à 6,
- [0120] q est choisi parmi des entiers allant de 0 à 34,
- [0121] - X- désigne un anion, tel qu'un halogénure et
- [0122] A est choisi parmi les radicaux de dihalogénures et $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.
- [0123] Ces composés sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet européen N°0 122 324.
- [0124] (12) Des polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.
- [0125] D'autres exemples de polymères cationiques convenables incluent, notamment, les protéines cationiques et les hydrolysats de protéines cationiques, les polyalkylèneimines, telles que les polyéthylèneimines, les polymères comprenant des motifs choisis parmi les motifs vinylpyridine et vinylpyridinium, les condensats de polyamines et d'épichlorohydrine, les polyuréylènes quaternaires et les dérivés de chitine.
- [0126] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le (a) polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose comprenant des groupes ammonium quaternaire, tels que les produits commercialisés sous le nom « JR 400 » par la société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, par exemple, les homopolymères et copolymères du chlorure de diméthylallyle de chlorure commercialisés sous les noms MERQUAT® 100, MERQUAT® 550, et MERQUAT® S par la société CALGON, les gommages de guar modifiées avec un sel de 2,3-époxypropyltriméthylammonium et les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.
- [0127] (13) Polyamines
- [0128] En tant que (a) polymère cationique, il est également possible d'utiliser des (co)polyamines, qui peuvent être des homopolymères ou des copolymères, avec une pluralité de groupes amino. Le groupe amino peut être un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Le groupe amino peut être présent dans le squelette d'un polymère ou dans un groupe pendant, s'il est présent, des (co)polyamines.
- [0129] À titre d'exemple de (co)polyamines, on peut citer le chitosan, les (co)polyamines, les (co)polyvinylamines, les (co)polyanilines, les (co)polyvinylimidazoles, les (co)polydiméthylaminoéthylène-méthacrylates, les (co)polyvinylpyridines telles que les (co)poly-1-méthyl-2-vinylpyridines, les (co)polyimines telles que les (co)polyimines, les (co)polypyridines telles que les (co)poly(quaternaires pyridines), les (co)polybiguanides tels que les (co)polyaminopropyl biguanides, (co)polylysines, (co)polyornithines, (co)polyarginines, (co)polyhistidines, aminodextranes, les amino-celluloses, les amino(co)polyvinylacétals et leurs sels.
- [0130] Il peut être préférable de choisir le (a) polymère cationique soit choisi parmi les

chitosans.

[0131] Il peut également être préférable de choisir le (a) polymère cationique soit choisi parmi les (co)polylysines.

[0132] La polylysine est bien connue. La polylysine peut être un homopolymère naturel de la L-lysine qui peut être produit par fermentation bactérienne. Par exemple, la polylysine peut être de la α -Poly-L-lysine et la ϵ -Poly-L-lysine, typiquement utilisées comme conservateur naturel dans les produits alimentaires. La polylysine est un polyélectrolyte qui est soluble dans les solvants polaires tels que l'eau, le propylène glycol et le glycérol. La polylysine est disponible dans le commerce sous différentes formes, telles que la poly D-lysine et la poly L-lysine. La polylysine peut se présenter sous la forme de sel et/ou de solution.

[0133] (14) Polyacides aminés cationiques

[0134] Comme (a) polymère cationique, il peut être possible d'utiliser des polyacides aminés cationiques, qui peuvent être des homopolymères ou des copolymères cationiques, avec une pluralité de groupes amino et de groupes carboxyle. Le groupe amino peut être un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Le groupe amino peut être présent dans le squelette d'un polymère ou dans un groupe pendant, s'il est présent, des polyacides aminés cationiques. Le groupe carboxyle peut être présent dans un groupe pendant, s'il est présent, des polyacides aminés cationiques.

[0135] Comme exemples de polyacides aminés cationiques, on peut citer le collagène cationisé, la gélatine cationisée, la protéine de blé hydrolysée par hydroxypropyl stéardimonium, la protéine de blé hydrolysée hydroxypropyl cocodimonium, la protéine de conchioline hydrolysée hydroxypropyltrimonium, la protéine de soja hydrolysée hydroxypropyltrimonium stéardimonium, la protéine de soja hydrolysée hydroxypropyltrimonium, la protéine de soja hydrolysée cocodimonium, et similaires.

[0136] Les descriptions suivantes concernent des modes de réalisation préférables du (a) polymère cationique.

[0137] Il peut être préférable que (a) le polymère cationique soit sélectionné dans le groupe consistant en cyclopolymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallylammonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkylammonium, (co)polyamines telles que (co)polylysines, (co)polyacides aminés cationiques tels que le collagène cationisé, polymères de cellulose cationiques et leurs sels.

[0138] Il peut être préférable que le (a) polymère cationique soit choisi dans le groupe consistant en les polylysines, chitosans et leurs mélanges.

[0139] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au

poids total de la composition.

- [0140] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0141] La quantité du (des) (a) polymère(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0142] (Polymère anionique)
- [0143] La composition selon la présente invention peut inclure (e) au moins un polymère anionique.
- [0144] Si la composition selon la présente invention comprend le(s) (e) polymère(s) anionique(s), le(s) (a) polymère(s) cationique(s) peut/peuvent former un ou des complexes polyioniques avec le(s) (e) polymère(s) anionique(s).
- [0145] Il n'y a pas de limite sur le type de (e) polymère anionique. Deux ou plus de deux types différents de polymères anioniques peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère anionique ou une combinaison de différents types de polymères anioniques peuvent être utilisés.
- [0146] Un polymère anionique a une densité de charge positive. La densité de charge du (e) polymère anionique peut être de 0,1 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 1 à 15 meq/g et, plus préférentiellement, de 4 à 10 meq/g si le (e) polymère anionique est un polymère anionique synthétique, et le degré moyen de substitution du polymère anionique peut être de 0,1 à 3,0, de préférence de 0,2 à 2,7 et, plus préférentiellement, de 0,3 à 2,5 si le (e) polymère anionique est un polymère anionique naturel.
- [0147] Il peut être préférable que le poids moléculaire du (e) polymère anionique soit supérieur ou égal à 1.000, de préférence supérieur ou égal à 3.000, encore plus préférentiellement, égal ou supérieur à 5.000, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 10.000, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 50.000 et, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 100 000, supérieur ou égal à 1 000 000 ou plus.
- [0148] Sauf indication contraire dans les descriptions, on entend par « poids moléculaire » une masse moléculaire moyenne en nombre.
- [0149] Le (e) polymère anionique peut avoir au moins une fraction chargeable négativement et/ou chargée négativement sélectionnée dans le groupe consistant en un groupe sulfurique, un groupe sulfate, un groupe sulfonique, un groupe sulfonate, un groupe phosphorique, un groupe phosphate, un groupe phosphonique, un groupe phosphonate, un groupe carboxylique et un groupe carboxylate.
- [0150] Le (e) polymère anionique peut être un homopolymère ou un copolymère. Par

« copolymère », on entend aussi bien les copolymères obtenus à partir de deux sortes de monomères que ceux obtenus à partir de plus de deux sortes de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois sortes de monomères.

- [0151] Le (e) polymère anionique peut être choisi parmi des polymères anioniques naturels et synthétiques.
- [0152] Le (e) polymère anionique peut comprendre au moins une chaîne hydrophobe.
- [0153] Le polymère anionique, qui peut comprendre au moins une chaîne hydrophobe, peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère (a) choisi à partir d'acides carboxyliques comprenant une insaturation α,β -éthylénique (monomère a') et un acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (monomère a'') avec un monomère non actif en surface (b) comprenant une insaturation éthylique autre que (a) et/ou un monomère (c) comprenant une insaturation éthylique résultant de la réaction d'un monomère acrylique comprenant une insaturation α,β -monoéthylénique ou d'un monomère comprenant une insaturation monoéthylénique avec un composant monohydrique amphiphile non ionique ou avec une amine primaire ou secondaire.
- [0154] Ainsi, le polymère anionique avec au moins une chaîne hydrophobe peut être obtenu par deux voies synthétiques :
- [0155] - soit par copolymérisation des monomères (a') et (c), ou (a'), (b) et (c), ou (a'') et (c), ou (a'''), (b) et (c),
- [0156] - soit par modification (et notamment par estérification ou amidation) d'un copolymère formé à partir des monomères (a') ou des monomères (a'') et (b), ou (a) et (b), par un composé monohydrique non ionique amphiphile ou une amine grasse primaire ou secondaire.
- [0157] Il peut notamment être fait mention, en tant que copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, de ceux mentionnés à l'article « Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate et un macromonomère tensioactif non ionique tel qu'étudié par fluorescence et diffusion dynamique de lumière – *Macromolecules*, 2000, Vol. 33, No. 10 – 3694-3704 » et dans les demandes EP-A-0 750 899 et EP-A-1 069 172.
- [0158] L'acide carboxylique comprenant une insaturation α,β -monoéthylénique constituant le monomère (a') peut être choisi parmi de nombreux acides et, notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique et l'acide maléique. De préférence c'est de l'acide acrylique ou méthacrylique.
- [0159] Le copolymère peut comprendre un (b) monomère comprenant une insaturation monoéthylénique qui n'a pas de propriété tensioactive. Les monomères préférés sont ceux qui donnent des polymères insolubles dans l'eau lorsqu'ils sont homopolymérisés. Ils peuvent être choisis, par exemple, parmi les acrylates d'alkyle et les méthacrylates C₁-C₄, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle ou les métha-

crylates correspondants. Les monomères les plus préférés sont l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle. Les autres monomères pouvant être utilisés sont, par exemple, le styrène, le vinyltoluène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile et le chlorure de vinylidène. Les monomères non réactifs sont préférés, ces monomères étant ceux dans lesquels le groupe éthylénique unique est le seul groupe réactif dans les conditions de polymérisation. Toutefois, les monomères qui comprennent des groupes qui réagissent sous l'effet de la chaleur, tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, peuvent être utilisés en option.

[0160] Le monomère (c) est obtenu par réaction d'un monomère acrylique comprenant l'insaturation en α,β -monoéthylénique, tel que (a), ou d'un monomère d'isocyanate comprenant une insaturation monoéthylénique avec un composé amphiphile monohydrique non ionique ou une amine grasse primaire ou secondaire.

[0161] Les composés amphiphiles monohydriques non ioniques ou les amines grasses primaires ou secondaires utilisées pour produire le monomère non ionique (c) sont bien connus. Les composés amphiphiles monohydriques non ioniques sont généralement des composés hydrophobes alkoxylés comprenant un oxyde d'alkylène formant la partie hydrophile de la molécule. Les composés hydrophobes sont généralement composés d'un alcool aliphatique ou d'un alkylphénol, dans les composés desquels une chaîne carbonée comprenant au moins six atomes de carbone constitue la partie hydrophobe du composé amphiphile.

[0162] Les composés amphiphiles monohydriques non ioniques préférés sont des composés répondant à la formule (V) suivante :

[0163] $R-(OCH_2CHR')_m-(OCH_2CH_2)_n-OH$ (V)

[0164] dans laquelle R est choisi parmi les groupes alkyle ou alkylène comprenant de 6 à 30 atomes de carbone et les groupes alkylaryle ayant des radicaux alkyle comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, R' est choisi parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est un nombre moyen allant d'environ 1 à 150 et m est un nombre moyen allant d'environ 0 à 50, sous réserve que n soit au moins aussi grand que m.

[0165] De préférence, dans les composés de formule (V), le groupe R est choisi parmi les groupes alkyle comprenant de 12 à 26 atomes de carbone et les groupes alkylphényle dans lesquels le groupe alkyle est C_8-C_{13} ; le groupe R' est le groupe méthyle ; m = 0 et n = 1 à 25.

[0166] Les amines grasses primaires et secondaires préférées sont composées d'une ou deux chaînes alkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone.

[0167] Le monomère utilisé pour former le monomère uréthane non ionique (c) peut être choisi parmi des composés très variés. On peut utiliser tout composé comprenant une insaturation copolymérisable, telle qu'une insaturation acrylique, méthacrylique ou

allylique. Le monomère (c) peut être obtenu notamment à partir d'un isocyanate comportant une insaturation monoéthylénique telle que, en particulier, l'isocyanate de α,α -diméthyl-m-isopropénylbenzyl.

- [0168] Le monomère (c) peut être choisi, en particulier, parmi les acrylates, les méthacrylates ou les itaconates d'alcool oxyéthylé (1 à 50 EO) C_6 - C_{30} , tels que le méthacrylate de stéareth-20, le méthacrylate de béhényle oxyéthylé (25 EO), l'itaconate de monocétyle oxyéthylénique (20 EO), l'itaconate de monostéaryle oxyéthyléthylé (20 EO) ou l'acrylate modifié par des alcools polyoxyéthyléniques (25 EO) C_{12} - C_{24} et parmi les isocyanates de diméthyl-m-isopropénylbenzyl d'alcool éthylé (1 à 50 EO) C_6 - C_{30} , tels que, en particulier, l'isocyanate de diméthyl-m-isopropénylbenzylique d'alcool béhénylique oxyéthyléné.
- [0169] Conformément à un mode de réalisation spécifique de la présente invention, le (e) polymère anionique est choisi parmi les terpolymères acryliques obtenus à partir (a) d'un acide carboxylique comprenant une insaturation α,β -éthylénique, (b) d'un monomère non actif en surface comprenant une insaturation éthylénique autre que (a), et (c) d'un monomère d'uréthane non ionique qui est le produit de réaction d'un composé amphiphile monohydrique non ionique avec un isocyanate comprenant une insaturation monoéthylénique.
- [0170] Il peut notamment être fait mention, en tant que polymères anioniques comprenant au moins une chaîne hydrophobe de composés suivants : terpolymère d'acide acrylique/d'acrylate d'éthyle/d'acrylate d'alkyle, tel que le produit sous forme de dispersion aqueuse à 30 % commercialisé sous le nom Acusol 823 par Rohm & Haas ; copolymère d'acrylates/méthacrylate de stéareth-20, tel que le produit vendu sous le nom Aculyn 22 par Rohm & Haas ; terpopolymère d'acide (méth)acrylique/d'acrylate d'éthyle/de méthacrylate de béhényle oxyéthyléné (25 EO), tel que le produit sous forme d'émulsion aqueuse commercialisé sous le nom Aculyn-28 par Rohm & Haas ; copolymère d'acide acrylique/d'itaconate de monocétyl oxyéthyléné (20 EO), tel que le produit sous forme de dispersion aqueuse à 30 % commercialisé sous le nom Structure 3001 par National Starch ; copolymère d'acide acrylique/itaconate de monostéaryle oxyéthyléné (20°EO), tel que le produit sous forme de dispersion aqueuse à 30 % commercialisé sous le nom Structure 2001 par National Starch ; acrylates/acrylate modifiés par le copolymère d'alcool polyoxyéthylé (25 OE) C_{12} - C_{24} , tel que le latex copolymère 30 -32 % commercialisé sous le nom Synthalen W2000 par 3V SA ; ou terpolymère d'acide méthacrylique/acrylate de méthyle/isocyanate de diméthyl-isopropénylbenzyl d'alcool béhénylique éthoxylé, tel que le produit sous forme de dispersion aqueuse 24 % et comprenant 40 groupes oxyde d'éthylène divulgué dans le document EP -A-0 173 109.
- [0171] Les (e) polymères anioniques peuvent également être du Polyester-5, tel que le

produit vendu sous le nom de Eastman AQ™ 55S Polymer par EASTMAN CHEMICAL ayant la formule chimique ci-dessous.

[0172] HO-G-A-G-A-G-A-G-A-G-A-G-A-G-A-G-A-G-OH

[0173] | |

[0174] SO₃-Na⁺ SO₃-Na⁺

[0175] A : fraction d'acide dicarboxylique

[0176] G : fraction de glycol

[0177] SO₃-Na⁺ : groupe sulfo sodium

[0178] OH : groupe hydroxyle

[0179] Il peut être préférable que le (e) polymère anionique soit sélectionné dans le groupe consistant en les polysaccharides tels que l'acide alginique, l'acide hyaluronique et les polymères cellulosiques (par exemple, carboxyméthylcellulose), les (co)polyacides aminés anioniques tels que les (co)polyacides glutamiques, les (co)polyacides(méth)acryliques, les (co)polyacides amiques, le (co)poly sulfonate de styrène, le (co)poly(sulfate de vinyle), le sulfate de dextrane, le sulfate de chondroïtine, les (co)polyacides maléiques, les (co)polyacides fumariques, les (co)polymères d'acide maléique et leurs sels.

[0180] Le copolymère d'acide maléique peut comprendre un ou plusieurs comonomères d'acide maléique, et un ou plusieurs comonomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et le styrène.

[0181] Par « copolymère d'acide maléique », on entend tout polymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs comonomères d'acide maléique et d'un ou plusieurs comonomères choisis parmi l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, la vinylpyrrolidone, les oléfines comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, tels que l'octadécène, l'éthylène, l'isobutylène, le diisobutylène ou l'isooctylène, et le styrène, les comonomères d'acide maléique étant facultativement partiellement ou complètement hydrolysés. On utilisera de préférence des polymères hydrophiles, c'est-à-dire des polymères ayant une solubilité dans l'eau supérieure ou égale à 2 g/L.

[0182] Dans un aspect avantageux de la présente invention, le copolymère d'acide maléique peut avoir une fraction molaire de motifs acide maléique comprise entre 0,1 et 1, plus préférentiellement, entre 0,4 et 0,9.

[0183] La masse molaire moyenne en poids du copolymère d'acide maléique peut être comprise entre 1 000 et 500 000 et, de préférence, entre 1 000 et 50 000.

[0184] Il est préférable que le copolymère d'acide maléique soit un copolymère de styrène/ acide maléique et, plus préférentiellement, un copolymère de styrène/acide maléique.

[0185] On utilisera de préférence un copolymère de styrène et d'acide maléique dans un rapport 50/50.

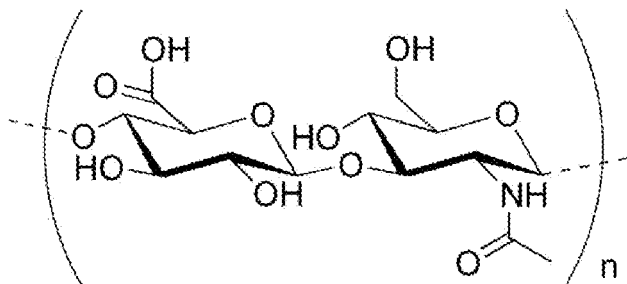
[0186] On peut utiliser, par exemple, le copolymère styrène/acide maléique (50/50), sous forme de sel d'ammonium à 30 % dans l'eau, commercialisé sous la référence SMA1000H® par Cray Valley ou le copolymère styrène/acide maléique (50/50), sous forme de sel de sodium à 40 % dans l'eau, commercialisé sous la référence SMA1000HNa® par Cray Valley.

[0187] L'utilisation du copolymère styrène/acide maléique tel que le copolymère styrène de sodium/acide maléique peut améliorer la mouillabilité d'un film préparé par la composition selon la présente invention.

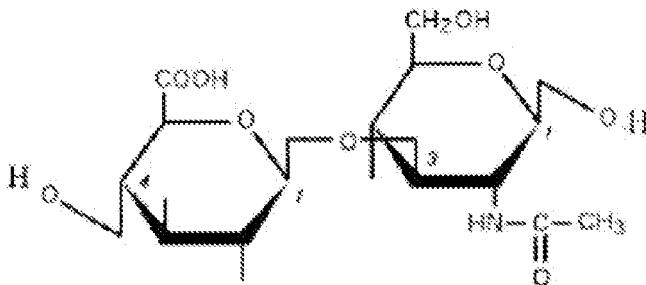
[0188] Selon un mode de réalisation de la présente invention, il est préférable que le (e) polymère anionique soit sélectionné parmi l'acide hyaluronique et ses dérivés.

[0189] L'acide hyaluronique peut être représenté par la formule chimique suivante.

[0190]



[0191] Dans le cadre de la présente invention, le terme « acide hyaluronique » couvre en particulier le motif de base de l'acide hyaluronique de formule :



[0192] Il s'agit de la plus petite fraction d'acide hyaluronique comprenant un dimère disaccharide, à savoir l'acide D-glucuronique et la N-acétylglucosamine.

[0193] Le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également, dans le contexte de la présente invention, le polymère linéaire comprenant le motif polymérique décrit ci-dessus, liés ensemble dans la chaîne via des liaisons glycosidiques alternées $\beta(1,4)$ et $\beta(1,3)$, ayant un poids moléculaire (MW) qui peut varier entre 380 et 13 000 000 daltons. Cette masse moléculaire dépend en grande partie de la source à partir de laquelle l'acide hyaluronique est obtenu et/ou des méthodes de préparation.

[0194] Le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également, dans le contexte de la présente invention, les sels d'acide hyaluronique. Comme sels, il peut être fait mention de sels de métal alcalin tels que les sels de sodium et de potassium, de sels de

métal alcalino-terreux tels que les sels de magnésium, les sels d'ammonium et leurs mélanges.

- [0195] À l'état naturel, l'acide hyaluronique est présent dans les gels péricellulaires, dans la substance de base des tissus conjonctifs des organes vertébrés tels que le derme et les tissus épithéliaux et, en particulier, dans l'épiderme, dans le liquide synovial des articulations, dans l'humeur vitrée, dans le cordon ombilical humain et dans l'apophyse crista galli.
- [0196] Ainsi, le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend toutes les fractions ou sous-unités d'acide hyaluronique ayant une masse moléculaire en particulier dans la gamme de masse moléculaire rappelée ci-dessus.
- [0197] Dans le cadre de la présente invention, on utilise de préférence les fractions d'acide hyaluronique qui n'ont pas d'activité inflammatoire.
- [0198] A titre d'illustration des différentes fractions d'acide hyaluronique, il peut être fait référence au document « Hyaluronan fragments: an information-rich system », R. Stern et al., *European Journal of Cell Biology* 58 (2006) 699-715, qui examine les activités biologiques énumérées de l'acide hyaluronique en fonction de sa masse moléculaire.
- [0199] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, les fractions d'acide hyaluronique adaptées à l'utilisation couverte par la présente invention ont une masse moléculaire comprise entre 50 000 et 5 000 000, en particulier entre 100 000 et 5 000 000, en particulier entre 400 000 et 5 000 000 Da. Dans ce cas, le terme utilisé est acide hyaluronique de haute masse moléculaire.
- [0200] En variante, les fractions d'acide hyaluronique qui peuvent également convenir à l'utilisation couverte par la présente invention ont une masse moléculaire comprise entre 50 000 et 400 000 Da. Dans ce cas, le terme utilisé est l'acide hyaluronique à masse moléculaire intermédiaire.
- [0201] En autre variante, les fractions d'acide hyaluronique qui peuvent convenir à l'utilisation couverte par la présente invention ont une masse moléculaire inférieure à 50 000 Da. Dans ce cas, le terme utilisé est acide hyaluronique de faible masse moléculaire.
- [0202] Enfin, le terme « acide hyaluronique et ses dérivés » comprend également les esters d'acide hyaluronique, en particulier, ceux dans lesquels tout ou partie des groupes carboxyliques des fonctions acides sont estérifiés avec des alkyles oxyéthylés ou des alcools, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, notamment avec un degré de substitution au niveau de l'acide D-glucuronique de l'acide hyaluronique compris entre 0,5 et 50 %.
- [0203] Il peut notamment être fait mention des esters méthyliques, éthyliques, n-propyliques, n-pentyliques, benzyliques et dodécyliques de l'acide hyaluronique. Ces esters ont notamment été décrits dans D. Campoccia et al. « Semisynthetic resorbable

materials from hyaluronan esterification », *Biomaterials* 19 (1998) 2101-2127.

- [0204] Le dérivé de l'acide hyaluronique peut être, par exemple, de l'acide hyaluronique acétylé ou un sel de celui-ci.
- [0205] Les masses moléculaires indiquées ci-dessus sont également valables pour les esters d'acide hyaluronique.
- [0206] L'acide hyaluronique peut notamment être de l'acide hyaluronique fourni par la société Hyactive sous le nom commercial CPN (MW : 10 à 150 kDa), par la société Soliance sous le nom commercial Cristalhyal (MW : 1,1 fois 10^6), par la société Bioland sous le nom Nutra HA (MW : 820 000 Da), par la société Bioland sous le nom Nutra AF (MW : 69 000 Da), par la société Bioland sous le nom Oligo HA (MW : 6100 Da) ou encore par la société Vam Farmacos Metica sous le nom D Factor (MW : 380 Da).
- [0207] Il peut être préférable que le (e) polymère anionique soit choisi parmi les polymères anioniques naturels, et plus préférentiellement parmi les polysaccharides.
- [0208] Il peut être encore plus préférable que le (e) polymère anionique soit choisi dans le groupe consistant en l'acide hyaluronique et ses dérivés, les polymères de cellulose et leurs sels tels que la carboxyméthylcellulose et la gomme de cellulose (carboxyméthylcellulose sodique) et leurs mélanges.
- [0209] Ainsi, le (e) polymère anionique peut être choisi parmi les polysaccharides, de préférence l'acide hyaluronique et ses dérivés, les polymères de cellulose et leurs sels, et un mélange de ceux-ci, et plus préférentiellement l'acide hyaluronique et ses sels (par exemple, hyaluronate de sodium), la carboxyméthylcellulose et ses sels tels que la gomme de cellulose, et un mélange de ceux-ci.
- [0210] La quantité du ou des (e) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0211] Par ailleurs, la quantité du (des) (e) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0212] La quantité du (des) (e) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0213] La quantité totale du (des) (a) polymère(s) cationique(s) et du (des) (e) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,1 % en poids ou plus, de préférence de 0,5 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de

1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.

- [0214] La quantité totale du (des) (a) polymère(s) cationique(s) et du (des) (e) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 20 % en poids ou moins, de préférence de 15 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 10 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0215] La quantité totale du (des) (a) polymère(s) cationique(s) et du (des) (e) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être comprise entre 0,1 % et 20 % en poids, de préférence entre 0,5 % et 15 % en poids et, plus préférentiellement, entre 1 % et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0216] Le rapport de la quantité, par exemple l'équivalent chimique, du ou des (a) polymère(s) cationique(s)/le(s) polymère(s) anionique(s) peut être de 0,05-18, de préférence de 0,1-10 et, plus préférentiellement, de 0,5-5,0. En particulier, il peut être préférable que le nombre de groupes cationiques du ou des (a) polymères cationiques/le nombre de groupes anioniques du ou des (e) polymères anioniques soit 0,05-18, plus préférentiellement 0,1-10, et encore plus préférentiellement 0,5-5,0.
- [0217] (Acide non polymérique ayant deux constantes de dissociation acide ou plus)
- [0218] La composition selon la présente invention comprend (b) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci, c'est-à-dire au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux constantes de dissociation acide ou sel(s) de celui-ci. La valeur de pKa (constante de dissociation acide) est bien connue de l'homme du métier et doit être déterminée à une température constante telle que 25 °C.
- [0219] Le (b) acide non polymérique ayant deux valeurs de pKa ou plus peut faire office de réticulateur pour le (a) polymère cationique. Le(s) (a) polymère(s) cationique(s) peut (peuvent) être réticulé(s) ioniquement par le(s) (b) acide(s) non polymérique(s) ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de ceux-ci.
- [0220] Le terme « non polymérique » signifie ici que l'acide n'est pas obtenu par polymérisation de deux monomères ou plus. Par conséquent, l'acide non polymérique ne correspond pas à un acide obtenu en polymérisant deux monomères ou plus tels qu'un acide polycarboxylique.
- [0221] Il est préférable que le poids moléculaire du (b) acide non polymérique ayant deux ou plusieurs valeurs de pKa ou de sel(s) de celui-ci soit inférieure ou égale à 1.000, de préférence inférieure ou égale à 800 et, plus préférentiellement, inférieure ou égale à 700.
- [0222] Il n'y a pas de limite au type du (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci. Deux ou plus de deux types différents d'acides non polymériques ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou leurs sels peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'acide non polymérique

ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou un sel de celui-ci ou une combinaison de différents types d'acides non polymériques ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou de sels de ceux-ci peut être utilisé.

- [0223] On entend ici par « sel » un sel formé par l'ajout de base(s) appropriée(s) à l'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa, qui peut être obtenu à partir d'une réaction avec l'acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa avec la (les) base(s) selon des procédés connus de l'homme du métier. Comme sel, on peut mentionner des sels métalliques, par exemple des sels de métal alcalin tels que Na et K et des sels de métal alcalino-terreux tels que Mg et Ca et des sels d'ammonium.
- [0224] Le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci peut être un acide organique ou des sel(s) de celui-ci, et de préférence un acide organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou des sel(s) de celui-ci.
- [0225] Le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa peut avoir au moins deux groupes acide choisis dans le groupe consistant en un groupe carboxylique, un groupe sulfurique, un groupe sulfonique, un groupe phosphorique, un groupe phosphonique, un groupe hydroxyle phénolique et un mélange de ceux-ci.
- [0226] Le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa peut être un acide polyvalent non polymérique.
- [0227] Le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa peut être choisi dans le groupe consistant en les acides dicarboxyliques, les acides disulfoniques et les acides diphosphoriques, ainsi qu'un mélange de ceux-ci.
- [0228] Le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de ce dernier peut être choisi dans le groupe consistant en l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide aconitique, l'acide oxaloacétique, l'acide tartarique et leurs sels ; l'acide aspartique, l'acide glutamique et leurs sels ; l'acide sulfoniquetéréphtalylidène dicamphre ou leurs sels (Mexoryl SX), le Benzophénone-9 ; l'acide phytique et ses sels ; Red 2 (Amaranth), Red 102 (New Coccine), Yellow 5 (Tartrazine), Yellow 6 (Sunset Yellow FCF), Green 3 (Fast Green FCF), Blue 1 (Brillant blue FCF), Blue 2 (Indigo Carmine), Red 201 (Lithol Rubine B), (Lithol Rubine BCA), Red 204 (Lake Red CBA), Red 206 (Lithol Red CA), Red 207 (Lithol Red BA), Red 208 (Lithol Red SR), Red 219 (Brilliant Lake Red R), Red 220 (Deep Maroon), Red 227 (Fast Acid Magenta), Yellow 203 (Quinoline Yellow WS), Green 201 (Alizanine Cyanine Green F), Green 204 (Pyranine Conc), Green 205 (Light Green SF Yellowish), Blue 203 (Patent Blue CA), Blue 205 (Alfazurine FG), Red 401 (Violamine R), Red 405 (Permanent Re F5R), Red 502 (Ponceau 3R), Red

503 (Ponceau R), Red 504 (Ponceau SX), Green 401 (Naphthol Green B), Green 402 (Guinea Green B), and Black 401 (Naphthol Blue Black); acide folique, acide ascorbique, acide erythorbique et sels de ces derniers; cystine et ses sels, EDTA et ses sels; glycyrrhizine et ses sels et un mélange de ceux-ci.

- [0229] Il peut être préférable que le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou un ou plusieurs de ses sels soit choisi dans le groupe consistant en acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique et ses sels (Mexoryl SX), Yellow 6 (Sunset Yellow FCF), acide ascorbique, acide phytique et ses sels, et un mélange de ceux-ci.
- [0230] Il peut être préférable que le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou un ou plusieurs de ses sels soit choisi dans le groupe consistant en acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique et ses sels (Mexoryl SX), acide phytique et ses sels, et un mélange de ceux-ci.
- [0231] La quantité du (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0232] La quantité du (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et plus préférentiellement de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0233] La quantité du (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou de sel(s) de celui-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids et, plus préférentiellement, de 0,1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0234] [Polyol]
- [0235] La composition selon la présente invention inclue (c) au moins un polyol. Si deux polyols ou plus sont utilisés, ils peuvent être identiques ou différents.
- [0236] Le terme « polyol » désigne ici un alcool ayant deux groupes hydroxy ou plus et n'englobe pas de saccharide ou de dérivé de celui-ci. Le dérivé d'un saccharide inclut un alcool de sucre obtenu en réduisant un ou plusieurs groupes carbonyles d'un saccharide, ainsi qu'un saccharide ou un alcool de sucre dans lequel le ou les atomes d'hydrogène dans un ou plusieurs groupes hydroxy de celui-ci a (ont) été remplacé(s) par au moins un substituant tel qu'un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alcoxy, un groupe acyle ou un groupe carbonyle.
- [0237] Les polyols utilisés dans la présente invention sont liquides à température ambiante, par exemple 25 °C sous pression atmosphérique (760 mmHg ou 105 Pa).
- [0238] Le (c) polyol peut être un polyol en C₂₋₂₄, de préférence un polyol en C₂₋₉, comprenant

au moins 2 groupes hydroxy, et de préférence 2 à 5 groupes hydroxy.

- [0239] Le (c) polyol peut être un polyol naturel ou synthétique. Le polyol peut avoir une structure moléculaire linéaire, ramifiée ou cyclique.
- [0240] Le (c) polyol peut être choisi parmi les glycérides et leurs dérivés, ainsi que les glycols et leurs dérivés. Le polyol peut être choisi dans le groupe consistant en glycéride, diglycéride, polyglycéride, éthylèneglycol, diéthylèneglycol, propylèneglycol, dipropylèneglycol, butylèneglycol, pentylèneglycol, hexylèneglycol, polyéthylèneglycol en C₆-C₂₄, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, et 1,5-pentanediol.
- [0241] Il est préférable que le (c) polyol soit de la glycéride.
- [0242] La quantité du (des) (c) polyol(s) dans la composition utilisée dans la présente invention est de 10 % en poids ou plus, de préférence de 15 % en poids ou plus, et plus préférentiellement de 20 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0243] Par ailleurs, la quantité du (des) (c) polyol(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 95 % en poids ou moins, de préférence de 60 % en poids ou moins, et plus préférentiellement de 30 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0244] La quantité du ou des (c) polyol(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 10 % à 95 % en poids, de préférence de 10 % à 60 % en poids, et plus préférentiellement de 10 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0245] [Eau]
- [0246] La composition selon la présente invention comporte (d) de l'eau.
- [0247] La quantité (d) de l'eau dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % en poids ou plus, de préférence de 30 % en poids ou plus et, plus préférentiellement, de 50 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0248] Par ailleurs, la quantité (d) d'eau peut être de 90 % en poids ou moins, de préférence de 50 % en poids ou moins et, plus préférentiellement, de 10 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0249] La quantité (d) d'eau peut être de 1 % à 90 % en poids, de préférence de 30 % à 90 % en poids et, plus préférentiellement, de 50 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0250] [pH]
- [0251] Le pH de la composition selon la présente invention peut être inférieur ou égal à 9,0, de préférence inférieur ou égal à 8,5, et plus préférentiellement inférieur ou égal à 8,1.
- [0252] Le pH de la composition selon la présente invention peut être supérieur ou égal à 3,0, de préférence supérieur ou égal à 3,3, et plus préférentiellement supérieur ou égal à 3,5.
- [0253] Le pH de la composition selon la présente invention peut être de 3,0 à 9,0, de

préférence de 3,3 à 8,5 et, plus préférentiellement, de 3,5 à 8,1.

[0254] À un pH compris entre 3,0 et 9,0, la composition selon la présente invention peut être très stable.

[0255] Le pH de la composition selon la présente invention peut être corrigé en ajoutant au moins un agent alcalin et/ou au moins un acide, autre que le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci. Le pH de la composition selon la présente invention peut également être corrigé en ajoutant au moins un agent tampon.

[0256] (Agent alcalin)

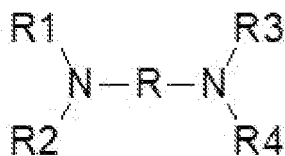
[0257] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un agent alcalin. Deux agents alcalins ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'agent alcalin ou une combinaison de différents types d'agents alcalins peut être utilisé.

[0258] L'agent alcalin peut être un agent alcalin inorganique. Il est possible que l'agent alcalin inorganique soit choisi dans le groupe consistant en l'ammoniaque, hydroxydes de métal alcalin, hydroxydes de métal alcalino-terreux, phosphates de métal alcalin et monohydrogénophosphates tels que le phosphate de sodium ou le monohydrogénophosphate de sodium.

[0259] Comme exemples d'hydroxydes de métal alcalin inorganique, on peut citer l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium. A titre d'exemples d'hydroxydes de métal alcalino-terreux, on peut citer l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de magnésium. En tant qu'agent alcalin inorganique, l'hydroxyde de sodium est préférable.

[0260] L'agent alcalin peut être un agent alcalin organique. Il est préférable que l'agent alcalin organique soit choisi dans le groupe consistant en monoamines et leurs dérivés ; diamines et leurs dérivés ; polyamines et leurs dérivés ; acides aminés basiques et leurs dérivés ; oligomères d'acides aminés basiques et leurs dérivés ; polymères d'acides aminés basiques et leurs dérivés ; urée et ses dérivés et guanidine et ses dérivés.

[0261] A titre d'exemples d'agents alcalins organiques, on peut citer les alcanolamines telles que la mono-, di- et tri-éthanolamine, et l'isopropanolamine ; l'urée, la guanidine et leurs dérivés ; les acides aminés basiques tels que la lysine, l'ornithine ou l'arginine et les diamines telles que celles décrites dans la structure ci-dessous :



[0262] dans laquelle R désigne un alkylène tel que le propylène facultativement substitué

par un hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄, et R₁, R₂, R₃ et R₄ désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄, tel que peut l'exemplifier la 1,3-propanediamine et ses dérivés. L'arginine, l'urée et la monoéthanolamine sont préférables.

[0263] Le ou les agents alcalins peuvent être utilisés en une quantité allant de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,02 % à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,03 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en fonction de leur solubilité.

[0264] (Acide)

[0265] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un acide. Deux acides ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'acide ou une combinaison de différents types d'acides peut être utilisé(e).

[0266] Comme acide, on peut mentionner tous les acides inorganiques ou organiques, de préférence inorganiques, qui sont couramment utilisés dans les produits cosmétiques. On peut utiliser un acide monovalent et/ou un acide polyvalent. Un acide monovalent tel que l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique (HCl) peut être utilisé. Le HCl est préférable.

[0267] Le(s) acide(s) peuvent être utilisés en une quantité allant de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,02 % à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,03 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en fonction de leur solubilité.

[0268] (Agent tampon)

[0269] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un agent tampon. Deux agents tampons ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'agent tampon ou une combinaison de différents types d'agents tampon peut être utilisé(e).

[0270] En tant qu'agent tampon, on peut mentionner un tampon d'acétate (par exemple, acide acétique + acétate de sodium), un tampon phosphate (par exemple, dihydrogénophosphate de sodium + hydrogénophosphate disodique), un tampon citrate (par exemple, acide citrique + citrate de sodium), un tampon borate (par exemple, acide borique + borate de sodium), un tampon tartrate (par exemple, acide tartrique + dihydrate de tartrate de sodium), un tampon Tris (par exemple, tris(hydroxyméthyl)aminométhane) et un tampon Hepes (acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipecéthanesulfonique).

[0271] [Ingrédients facultatifs]

[0272] La composition selon la présente invention peut comprendre, en plus des ingrédients essentiels susmentionnés (ingrédients (a) à (d)), des ingrédients facultatifs comme le (e) polymère anionique et ceux typiquement utilisés en cosmétique, spécifiquement, des tensioactifs (en particulier, des tensioactifs non ioniques) ou des émulsifiants, des

épaississants hydrophiles ou lipophiles, des solvants organiques volatils ou non volatils autres que l'ingrédient (c), des filtres UV hydrophiles ou hydrophobes, des silicones et des dérivés de silicone, des extraits naturels dérivés d'animaux ou végétaux, des huiles, des cires, et similaires, dans une gamme qui n'affecte pas les effets de la présente invention.

[0273] La composition selon la présente invention peut comprendre le ou les ingrédient(s) facultatif(s) en une quantité de 0,01 % à 50 % en poids, de préférence de 0,05 % à 30 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0274] La composition selon la présente invention peut inclure aucun tensioactif ou inclure une quantité limitée de tensioactif, par exemple, moins de 0,1 % en poids, de préférence moins de 0,01 % en poids, et plus préférentiellement moins de 0,001 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0275] [Préparation]

[0276] La composition selon la présente invention peut être préparée en mélangeant les ingrédients essentiels et facultatifs décrits ci-dessus de manière classique.

[0277] Par exemple, la composition selon la présente invention peut être préparée par un processus comprenant l'étape de

[0278] mélange

[0279] (a) d'au moins un polymère cationique,

[0280] (b) d'au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci,

[0281] (c) d'au moins un polyol, et

[0282] (d) d'eau,

[0283] dans laquelle

[0284] la quantité du (des) (c) polyol(s) dans la composition est égale ou supérieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0285] Il est possible de mélanger en outre n'importe lequel des ingrédients facultatifs. Par exemple, le (e) au moins un polymère anionique peut être mélangé.

[0286] Le mélange peut être effectué à n'importe quelle température, par exemple à température ambiante (25 °C), de préférence sans chauffage. La composition selon la présente invention peut être respectueuse de l'environnement car elle peut être préparée sans aucune étape de chauffage.

[0287] Il est préférable que la composition cosmétique selon la présente invention soit sous la forme de liquide à température ambiante (par exemple, 25 °C).

[0288] La composition selon la présente invention peut être utilisée pour préparer facilement un film.

[0289] Ainsi, la présente invention peut également concerner un processus de préparation

d'un film, de préférence un film cosmétique, de préférence d'une épaisseur de 10 nm ou plus, plus préférentiellement de 50 nm ou plus, et encore plus préférentiellement de 100 nm ou plus, comprenant :

- [0290] l'application sur un substrat, de préférence une substance kératineuse, et plus préférentiellement sur la peau et les cheveux, de la composition selon la présente invention ;
et
- [0291] le séchage de la composition.
- [0292] La limite supérieure de l'épaisseur du film ci-dessus n'est pas limitée. Ainsi, par exemple, l'épaisseur du film ci-dessus peut être de 10 μm ou moins, de préférence de 5 μm ou moins, plus préférentiellement de 3 μm ou moins, et encore plus préférentiellement de 1 μm ou moins.
- [0293] Ainsi, la présente invention peut également concerner un film, de préférence un film cosmétique, comprenant :
- [0294] (a) au moins un polymère cationique ;
- [0295] (b) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de ceux-ci ;
- [0296] (c) au moins un polyol.
- [0297] Le film peut en outre contenir (d) de l'eau.
- [0298] Le film ci-dessus, de préférence le film cosmétique, est résistant à l'eau d'un pH inférieur ou égal à 7, et peut être éliminé avec de l'eau d'un pH supérieur à 7, de préférence 8 ou plus et, de préférence, 9 ou plus.
- [0299] En d'autres termes, le film ci-dessus, de préférence le film cosmétique, peut être résistant à l'eau dans des conditions neutres ou acides telles qu'un pH de 7 ou moins, de préférence dans une plage de 6 ou plus et 7 ou moins et, plus préférentiellement, dans une plage de 5 ou plus et 7 ou moins, tandis que le film ci-dessus, de préférence le film cosmétique, peut être éliminé dans des conditions alcalines telles qu'un pH supérieur à 7, de préférence 8 ou plus, et plus préférentiellement de 9 ou plus. La limite supérieure du pH est de préférence 13, plus préférentiellement 12, et encore plus préférentiellement 11.
- [0300] Par conséquent, le film ci-dessus peut être résistant à l'eau et peut donc il peut rester sur une substance kératineuse telle que la peau et les cheveux même si la surface de la substance kératineuse est mouillée en raison, par exemple, de la transpiration ou de la pluie. D'autre part, le film ci-dessus, le film ci-dessus, peut être facilement éliminé de la substance kératineuse dans des conditions alcalines. Par conséquent, le film ci-dessus, de préférence le film cosmétique, est difficile à éliminer avec de l'eau, tandis qu'il peut être facilement éliminé avec, par exemple, un savon qui peut offrir des conditions alcalines.
- [0301] En outre, le film ci-dessus peut avoir des effets cosmétiques tels que l'absorption ou

l'adsorption de mauvaises odeurs, la modification de l'aspect des fibres kératineuses telles que la peau et les cheveux, la modification de la sensation au toucher de la substance kératineuse et/ou la protection de la substance kératineuse contre, par exemple, la saleté ou les polluants, en raison des propriétés du film, même si le film ne contient aucun ingrédient actif cosmétique.

- [0302] Comme le film ci-dessus inclut (c) au moins un polyol tel que la glycérine, le film peut avoir des effets cosmétiques offerts par le (c) polyol, par exemple, des effets hydratants.
- [0303] [Utilisation et processus cosmétiques]
- [0304] La composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique, de préférence, une composition cosmétique de soin de la peau et plus préférentiellement, une composition cosmétique de soin de la peau ou soin des cheveux.
- [0305] Ainsi, la composition cosmétique selon la présente invention peut être destinée à être appliquée sur un fibre kératineuse. La substance kératineuse peut être des fibres kératineuses. Les fibres kératineuses désignent ici des fibres contenant de la kératine comme constituant principal, et leurs exemples incluent les cheveux, les cils, les sourcils, et similaires. D'autre part, la substance kératineuse peut être la peau et les muqueuses telles que les lèvres.
- [0306] La composition selon la présente invention peut, de préférence, être utilisée comme composition cosmétique sans rinçage ou à rincer pour une substance kératineuse telle que la peau ou les cheveux.
- [0307] L'expression « sans rinçage » signifie ici que la composition selon la présente invention n'est pas éliminée d'une substance kératineuse telles que la peau ou les cheveux après avoir été appliquée sur la substance kératineuse.
- [0308] L'expression « à rincer » signifie ici que la composition selon la présente invention est éliminée, par rinçage, de la substance kératineuse telle que la peau ou les cheveux après avoir été appliquées sur la substance kératineuse. De l'eau peut être utilisée pour le rinçage. Même après rinçage, la composition selon la présente invention peut subsister pour former un film ou un revêtement sur une substance kératineuse telle que la peau ou les cheveux.
- [0309] La présente invention concerne également
- [0310] un processus cosmétique pour une substance kératineuse telle que la peau et les cheveux, comprenant :
- [0311] l'application sur la substance kératineuse de la composition selon la présente invention ; et
- [0312] le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la substance kératineuse,
- [0313] et

- [0314] un processus de préparation d'un film, de préférence un film cosmétique, comprenant :
- [0315] l'application sur une substance kératineuse telle que la peau et les cheveux, de la composition selon la présente invention ; et
- [0316] le séchage de la composition.
- [0317] Le processus cosmétique désigne ici un procédé cosmétique non thérapeutique de soin d'une substance kératineuse telles que la peau ou les cheveux, et/ou le coiffage des fibres kératineuses telles que les cheveux.
- [0318] La présente invention peut également concerner une utilisation de la composition selon la présente invention pour la préparation d'un film cosmétique sur une substance kératineuse telle que la peau.
- [0319] La présente invention peut également concerner une utilisation de :
- [0320] (a) au moins un polymère cationique ; et
- [0321] (b) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci,
- [0322] dans une composition cosmétique pour une substance kératineuse telle que la peau et les cheveux, comprenant :
- [0323] (c) au moins un polyol ; et
- [0324] (d) de l'eau,
- [0325] dans laquelle
- [0326] la quantité du (des) (c) polyol(s) dans la composition est égale ou supérieure à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition,
- [0327] afin de réduire l'adhérence de la composition.
- [0328] L'utilisation selon la présente invention peut réduire l'adhérence d'une composition comprenant les ingrédients (c) et (d) dans lesquels la quantité de l'ingrédient (c) dans la composition est de 10 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition, par une combinaison des ingrédients (a) et (b), facultativement avec l'ingrédient (e).
- [0329] Les explications concernant les ingrédients (a) à (e) dans la composition selon la présente invention peuvent s'appliquer à celles de l'utilisation selon la présente invention.

EXEMPLES

- [0330] La présente invention sera décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples. Toutefois, ces exemples ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention.

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

- [0331] [Préparation]

[0332] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 4 et les exemples comparatifs 1 à 4 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le Tableau 1 à une température ambiante (25 °C). Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients montrées dans le Tableau 1 sont toutes basées sur des « % en poids » de matières premières.

[0333] [Tableaux1]

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. Ex. 1	Ex. Ex. 2	Ex. Ex. 3	Ex. Ex. 4
Polylysine	2	2	-	-	2	2	-	-
Chitosan	-	-	2	2	-	-	2	2
Acide phytique	0,55	-	0,55	0	-	0,55	-	0,55
Acide téréphthalylidène dicamphre sulfonique	-	1	0	0,55	-	-	-	-
Glycérine	10	10	10	10	10	-	10	-
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
Formation de film de gel	Bonne	Bonne	Correcte	Correcte	Très mauvais	Très mauvais	Très mauvais	Très mauvais
Texture	Très bonne	Très bonne	Bonne	Bonne	Très mauvais	NA	Très mauvais	NA

[0334] [Évaluations]

[0335] (Formation de film de gel)

[0336] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 4 et les exemples comparatifs 1 à 4, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0337] Cinq experts ont évalué la formation d'un film de gel dans la boîte de Pétri selon le grade suivant :

[0338] 5 : Un film de gel homogène se formait (le film de gel se présentait uniformément sur la boîte de Pétri)

[0339] 4 : Un film de gel se formait, mais il n'était pas homogène (le film de gel se

présentait de manière inégale sur la boîte de Pétri)

[0340] 3 : Le film de gel se formait légèrement

[0341] 2 : Le film de gel se formait très légèrement

[0342] 1 : Le film de gel ne s'était été formé

[0343] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

[0344] 5 : Très bonne

[0345] 4 : Bonne

[0346] 3 : Correcte

[0347] 2 : Mauvaise

[0348] 1 : Très mauvaise

[0349] Les résultats sont montrés dans le Tableau 1.

[0350] (Texture)

[0351] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 4 et les exemples comparatifs 1 à 4, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0352] Cinq experts ont évalué la texture de la boîte de Pétri conformément au grade suivant :

[0353] 5 : Non collante (très lisse)

[0354] 4 : Très légèrement collante (lisse)

[0355] 3 : Légèrement collante

[0356] 2 : Collante

[0357] 1 : Très collante

[0358] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

[0359] 5 : Très bonne

[0360] 4 : Bonne

[0361] 3 : Correcte

[0362] 2 : Mauvaise

[0363] 1 : Très mauvaise

[0364] Les résultats sont montrés dans le Tableau 1.

[0365] (Résumé)

[0366] Les compositions selon les exemples 1 à 4 formaient un film de gel. Les compositions selon les exemples 1 et 2 formaient meilleur un film de gel que les compositions selon les exemples 3 et 4.

[0367] Les compositions selon les exemples comparatifs 1-4 n'ont pas pu former de gel.

[0368] Étant donné que les compositions selon les exemples comparatifs 2 et 4 n'incluaient pas de glycérine, la texture des compositions n'a pas été évaluée.

[0369] Il est démontré qu'un polymère cationique (polylysine et chitosan), un réticulateur (acide physique ou acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique) et la glycérine peuvent former un film de gel (coacervat) et peuvent réduire l'adhérence qui est inhérente à la glycérine.

[Exemples 5-6 et exemples comparatifs 5-6]

[0370] [Préparation]

[0371] Chacune des compositions selon les exemples 5-6 et les exemples comparatifs 5-6 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le Tableau 2 à température ambiante (25 °C). Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients montrées dans le Tableau 2 sont toutes basées sur des « % en poids » de matières premières.

[0372] [Tableaux2]

	Ex. 5	Ex. 6	Ex. Ex. 5	Ex. Ex. 6
Polylysine	2	2	2	2
Hyaluronate de sodium	1	-	-	-
Gomme de cellulose	-	1	-	1
Acide phytique	0,55	0,55	0,55	-
Glycérine	10	10	-	10
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
pH	6,9	7,4	6,5	9,8
Formation de film de gel	Très bonne	Très bonne	Très mauvaise	Très mauvaise
Texture	Très bonne	Très bonne	NA	Très mauvaise

[0373] [Évaluations]

[0374] (Formation de film de gel)

[0375] Chacune des compositions selon les exemples 5-6 et les exemples comparatifs 5-6, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0376] Cinq experts ont évalué la formation d'un film de gel dans la boîte de Pétri selon le grade suivant :

[0377] 5 : Un film de gel homogène se formait (le film de gel se présentait uniformément sur la boîte de Pétri)

[0378] 4 : Un film de gel se formait, mais il n'était pas homogène (le film de gel se présentait de manière inégale sur la boîte de Pétri)

[0379] 3 : Le film de gel se formait légèrement

- [0380] 2 : Le film de gel se formait très légèrement
- [0381] 1 : Le film de gel ne s'était été formé
- [0382] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.
- [0383] 5 : Très bonne
- [0384] 4 : Bonne
- [0385] 3 : Correcte
- [0386] 2 : Mauvaise
- [0387] 1 : Très mauvaise
- [0388] Les résultats sont montrés dans le Tableau 2.
- [0389] (Texture)
- [0390] Chacune des compositions selon les exemples 5-6 et les exemples comparatifs 5-6, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.
- [0391] Cinq experts ont évalué la texture de la boîte de Pétri conformément au grade suivant :
- [0392] 5 : Non collante (très lisse)
- [0393] 4 : Très légèrement collante (lisse)
- [0394] 3 : Légèrement collante
- [0395] 2 : Collante
- [0396] 1 : Très collante
- [0397] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.
- [0398] 5 : Très bonne
- [0399] 4 : Bonne
- [0400] 3 : Correcte
- [0401] 2 : Mauvaise
- [0402] 1 : Très mauvaise
- [0403] Les résultats sont montrés dans le Tableau 2.
- [0404] (Résumé)
- [0405] Les compositions selon les exemples 5 à 6 formaient un film de gel homogène. Le film de gel a été étalé sur toute la surface de la boîte de Pétri.
- [0406] Les compositions selon les exemples comparatifs 5-6 n'ont pas pu former de gel.
- [0407] Étant donné que la composition selon l'exemple comparatif 5 n'incluait pas de glycérine, l'adhérence de la composition n'a pas été évaluée.
- [0408] Il est démontré qu'un polymère anionique (hyaluronate de sodium et gomme de cellulose) peut être ajouté à un polymère cationique (polylysine), un réticulateur (acide physique) et de la glycérine pour former un film de gel (coacervat) et que le film de gel

ainsi formé est plus préférable (plus homogène).

[Exemples 7-8 et exemples comparatifs 7-8]

[0409] [Préparation]

[0410] Chacune des compositions selon les exemples 7-8 et les exemples comparatifs 7-8 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le tableau 3 à température ambiante (25 °C). Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients montrées dans le Tableau 3 sont toutes basées sur des « % en poids » de matières premières.

[0411] [Tableaux3]

	Ex. 7	Ex. 8	Comp. Ex. 7	Ex. Ex. 8
Polylysine	2	2	2	-
Acide phytique	0,55	0,55	-	-
Glycérine	50	90	50	50
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
pH	6,5	6,5	9,7	5,7
Formation de film de gel	Bonne	Bonne	Très mauvaise	Très mauvaise
Texture	Très bonne	Très bonne	Très mauvaise	Très mauvaise

[0412] [Évaluations]

[0413] (Formation de film de gel)

[0414] Chacune des compositions selon les exemples 7-8 et les exemples comparatifs 7-8, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0415] Cinq experts ont évalué la formation d'un film de gel dans la boîte de Pétri selon le grade suivant :

[0416] 5 : Un film de gel homogène se formait (le film de gel se présentait uniformément sur la boîte de Pétri)

[0417] 4 : Un film de gel se formait, mais il n'était pas homogène (le film de gel se présentait de manière inégale sur la boîte de Pétri)

[0418] 3 : Le film de gel se formait légèrement

[0419] 2 : Le film de gel se formait très légèrement

[0420] 1 : Le film de gel ne s'était été formé

[0421] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

- [0422] 5 : Très bonne
- [0423] 4 : Bonne
- [0424] 3 : Correcte
- [0425] 2 : Mauvaise
- [0426] 1 : Très mauvaise
- [0427] Les résultats sont montrés dans le Tableau 3.
- [0428] (Texture)
- [0429] Chacune des compositions selon les exemples 7-8 et les exemples comparatifs 7-8, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.
- [0430] Cinq experts ont évalué la texture de la boîte de Pétri conformément au grade suivant :
- [0431] 5 : Non collante (très lisse)
- [0432] 4 : Très légèrement collante (lisse)
- [0433] 3 : Légèrement collante
- [0434] 2 : Collante
- [0435] 1 : Très collante
- [0436] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.
- [0437] 5 : Très bonne
- [0438] 4 : Bonne
- [0439] 3 : Correcte
- [0440] 2 : Mauvaise
- [0441] 1 : Très mauvaise
- [0442] Les résultats sont montrés dans le Tableau 3.
- [0443] (Résumé)
- [0444] Les compositions selon les exemples 7-8 formaient un gel.
- [0445] Les compositions selon les exemples comparatifs 7-8 n'ont pas pu former de gel.
- [0446] Il est démontré qu'une grande quantité de glycérine peut être utilisée pour former un film de gel (coacervat).

[Exemple 9 et Exemple Comparatif 9]

- [0447] [Préparation]
- [0448] Chacune des compositions selon l'Exemple 9 et l'Exemple comparatif 9 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le Tableau 4 à température ambiante (25 °C). Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients montrées dans le Tableau 4 sont toutes basées sur des « % en poids » de matières premières.

[0449] [Tableaux4]

	Ex. 9	Comp. Ex. 9
Polylysine	4	-
Acide phytique	1,1	-
Glycérine	10	10
Eau	qsp 100	qsp 100
pH	6,7	6,3
Formation de film de gel	Bonne	Très mauvaise
Texture	Très bonne	Très mauvaise

[0450] [Évaluations]

[0451] (Formation de film de gel)

[0452] Chacune des compositions de l'exemple 9 et de l'exemple comparatif 9, dans une quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0453] Cinq experts ont évalué la formation d'un film de gel dans la boîte de Pétri selon le grade suivant :

[0454] 5 : Un film de gel homogène se formait (le film de gel se présentait uniformément sur la boîte de Pétri)

[0455] 4 : Un film de gel se formait, mais il n'était pas homogène (le film de gel se présentait de manière inégale sur la boîte de Pétri)

[0456] 3 : Le film de gel se formait légèrement

[0457] 2 : Le film de gel se formait très légèrement

[0458] 1 : Le film de gel ne s'était été formé

[0459] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

[0460] 5 : Très bonne

[0461] 4 : Bonne

[0462] 3 : Correcte

[0463] 2 : Mauvaise

[0464] 1 : Très mauvaise

[0465] Les résultats sont montrés dans le Tableau 4.

[0466] (Texture)

- [0467] Chacune des compositions de l'exemple 9 et de l'exemple comparatif 9, dans une quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.
- [0468] Cinq experts ont évalué la texture de la boîte de Pétri conformément au grade suivant :
- [0469] 5 : Non collante (très lisse)
- [0470] 4 : Très légèrement collante (lisse)
- [0471] 3 : Légèrement collante
- [0472] 2 : Collante
- [0473] 1 : Très collante
- [0474] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.
- [0475] 5 : Très bonne
- [0476] 4 : Bonne
- [0477] 3 : Correcte
- [0478] 2 : Mauvaise
- [0479] 1 : Très mauvaise
- [0480] Les résultats sont montrés dans le Tableau 4.
- [0481] (Résumé)
- [0482] La composition selon l'Exemple 9 formait un gel.
- [0483] La composition selon l'Exemple Comparatif 9 n'a pas pu former de gel.
- [0484] Il est démontré qu'une grande quantité d'un polymère cationique et/ou d'une grande quantité d'un réticulateur peut être utilisée pour former un film de gel (coacervat).

[Exemples 10-16]

- [0485] [Préparation]
- [0486] Chacune des compositions selon les Exemples 10-16 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le Tableau 5 à température ambiante (25 °C). Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients montrées dans le Tableau 5 sont toutes basées sur des « % en poids » de matières premières.

[0487] [Tableaux5]

	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16
Polylysine	2	2	2	2	2	2	2
Acide phytique	0,55	0,60	0,68	0,73	0,78	0,90	1,00
Glycérine	10	10	10	10	10	10	10
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
pH	6,5	6,14	5,07	4,50	4,05	3,05	2,58
Formation de film de gel	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Texture	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne

[0488] [Évaluations]

[0489] (Formation de film de gel)

[0490] Chacune des compositions selon les exemples 10-16, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0491] Cinq experts ont évalué la formation d'un film de gel dans la boîte de Pétri selon le grade suivant :

[0492] 5 : Un film de gel homogène se formait (le film de gel se présentait uniformément sur la boîte de Pétri)

[0493] 4 : Un film de gel se formait, mais il n'était pas homogène (le film de gel se présentait de manière inégale sur la boîte de Pétri)

[0494] 3 : Le film de gel se formait légèrement

[0495] 2 : Le film de gel se formait très légèrement

[0496] 1 : Le film de gel ne s'était été formé

[0497] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

[0498] 5 : Très bonne

[0499] 4 : Bonne

[0500] 3 : Correcte

[0501] 2 : Mauvaise

[0502] 1 : Très mauvaise

[0503] Les résultats sont montrés dans le Tableau 5.

[0504] (Texture)

[0505] Chacune des compositions selon les exemples 10-16, en quantité de 10 g, a été versée

dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0506] Cinq experts ont évalué la texture de la boîte de Pétri conformément au grade suivant :

[0507] 5 : Non collante (très lisse)

[0508] 4 : Très légèrement collante (lisse)

[0509] 3 : Légèrement collante

[0510] 2 : Collante

[0511] 1 : Très collante

[0512] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

[0513] 5 : Très bonne

[0514] 4 : Bonne

[0515] 3 : Correcte

[0516] 2 : Mauvaise

[0517] 1 : Très mauvaise

[0518] Les résultats sont montrés dans le Tableau 5.

[0519] (Résumé)

[0520] Les compositions selon les exemples 10-16 formaient un gel.

[0521] Il est démontré que la quantité d'un réticulateur peut varier pour former un film de gel (coacervat).

Exemple 17 et Exemples Comparatifs 10-14

[0522] [Préparation]

[0523] Chacune des compositions selon l'Exemple 17 et les Exemples comparatifs 10-14 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le Tableau 6 à température ambiante (25 °C). Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients montrées dans le Tableau 6 sont toutes basées sur des « % en poids » de matières premières.

[0524] [Tableaux6]

	Ex. 17	Ex. Ex. 10	Comp. Ex. 11	Comp. Ex. 12	Ex. Ex. 13	Ex. Ex. 14
Polylysine	2	2	2	2	2	2
Acide phytique	0,55	-	-	-	-	-
HCl à 0,1 M	-	2,80	3,40	3,90	3,96	4,10
Glycérine	10	10	10	10	10	10
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
pH	6,5	6,57	6,00	5,07	3,86	2,51
Formation de film de gel	Bonne	Très mauvaise	Très mauvaise	Très mauvaise	Très mauvaise	Très mauvaise
Texture	Très bonne	Très mauvaise	Très mauvaise	Très mauvaise	Très mauvaise	Très mauvaise

[0525] [Évaluations]

[0526] (Formation de film de gel)

[0527] Chacune des compositions de l'exemple 17 et des exemples 10-16, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0528] Cinq experts ont évalué la formation d'un film de gel dans la boîte de Pétri selon le grade suivant :

[0529] 5 : Un film de gel homogène se formait (le film de gel se présentait uniformément sur la boîte de Pétri)

[0530] 4 : Un film de gel se formait, mais il n'était pas homogène (le film de gel se présentait de manière inégale sur la boîte de Pétri)

[0531] 3 : Le film de gel se formait légèrement

[0532] 2 : Le film de gel se formait très légèrement

[0533] 1 : Le film de gel ne s'était été formé

[0534] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

[0535] 5 : Très bonne

[0536] 4 : Bonne

[0537] 3 : Correcte

[0538] 2 : Mauvaise

[0539] 1 : Très mauvaise

[0540] Les résultats sont montrés dans le Tableau 6.

[0541] (Texture)

- [0542] Chacune des compositions de l'exemple 17 et des exemples 10-16, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.
- [0543] Cinq experts ont évalué la texture de la boîte de Pétri conformément au grade suivant :
- [0544] 5 : Non collante (très lisse)
- [0545] 4 : Très légèrement collante (lisse)
- [0546] 3 : Légèrement collante
- [0547] 2 : Collante
- [0548] 1 : Très collante
- [0549] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.
- [0550] 5 : Très bonne
- [0551] 4 : Bonne
- [0552] 3 : Correcte
- [0553] 2 : Mauvaise
- [0554] 1 : Très mauvaise
- [0555] Les résultats sont montrés dans le Tableau 6.
- [0556] (Résumé)
- [0557] La composition selon l'exemple 17 formait un gel.
- [0558] Les compositions selon les exemples comparatifs 10-14 n'ont pas pu former de gel.
- [0559] Il a été démontré que l'utilisation d'un acide monovalent (HCl) ne pouvait pas former de film de gel (coacervat). On peut comprendre que l'utilisation d'un réticulateur multivalent (par exemple, l'acide phytique) est nécessaire.

Exemples 18-23

- [0560] [Préparation]
- [0561] Chacune des compositions selon les Exemples 18-23 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le Tableau 7 à température ambiante (25 °C). Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients montrées dans le Tableau 7 sont toutes basées sur des « % en poids » de matières premières.

[0562] [Tableaux7]

	Ex. 18	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22	Ex. 23
Polylysine	2	2	2	2	2	2
Acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique	1	1,25	1,5	2,0	2,5	3,0
Glycérine	10	10	10	10	10	10
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
pH	8,1	8,0	7,9	7,6	7,3	5,7
Formation de film de gel	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Texture	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Très bonne

[0563] [Évaluations]

[0564] (Formation de film de gel)

[0565] Chacune des compositions selon les exemples 18-23, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

[0566] Cinq experts ont évalué la formation d'un film de gel dans la boîte de Pétri selon le grade suivant :

[0567] 5 : Un film de gel homogène se formait (le film de gel se présentait uniformément sur la boîte de Pétri)

[0568] 4 : Un film de gel se formait, mais il n'était pas homogène (le film de gel se présentait de manière inégale sur la boîte de Pétri)

[0569] 3 : Le film de gel se formait légèrement

[0570] 2 : Le film de gel se formait très légèrement

[0571] 1 : Le film de gel ne s'était été formé

[0572] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.

[0573] 5 : Très bonne

[0574] 4 : Bonne

[0575] 3 : Correcte

[0576] 2 : Mauvaise

[0577] 1 : Très mauvaise

[0578] Les résultats sont montrés dans le Tableau 7.

[0579] (Texture)

[0580] Chacune des compositions selon les exemples 18-23, en quantité de 10 g, a été versée dans une boîte de Pétri et séchée à 45 °C pendant 24 heures.

- [0581] Cinq experts ont évalué la texture de la boîte de Pétri conformément au grade suivant :
- [0582] 5 : Non collante (très lisse)
- [0583] 4 : Très légèrement collante (lisse)
- [0584] 3 : Légèrement collante
- [0585] 2 : Collante
- [0586] 1 : Très collante
- [0587] Elle a ensuite été classée dans les trois catégories suivantes sur la base de la moyenne du grade.
- [0588] 5 : Très bonne
- [0589] 4 : Bonne
- [0590] 3 : Correcte
- [0591] 2 : Mauvaise
- [0592] 1 : Très mauvaise
- [0593] Les résultats sont montrés dans le Tableau 7.
- [0594] (Résumé)
- [0595] Les compositions selon les exemples 18-23 formaient un gel.
- [0596] Il est démontré qu'un film de gel peut se former à un pH, au moins, en dessous de 8,1.

Revendications

- [Revendication 1] Composition, comprenant :
- (a) au moins un polymère cationique,
 - (b) au moins un acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci ;
 - (c) au moins un polyol ; et
 - (d) de l'eau.
- dans laquelle
la quantité du (des) (c) polyol(s) dans la composition est égale ou supérieure à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle le (a) polymère cationique est réticulé avec le (b) acide non polymère ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou sel(s) de celui-ci.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le (a) polymère cationique comporte au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement sélectionnée dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le (a) polymère cationique est sélectionné dans le groupe consistant en les cyclopolymères d'alkyldiallylamine et cyclopolymères de dialkyldiallylammonium tels que le chlorure de (co)polydiallyldialkyl ammonium, les (co)polyamines telles que les chitosans et les (co)polylysines, les (co)polyacides aminés cationiques tels que le collagène, les polymères de cellulose cationique et leurs sels.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le (a) polymère cationique est sélectionné dans le groupe consistant en les polylysines, chitosans et de leurs mélanges.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le (b) acide non polymérique ayant deux ou plus de deux valeurs de pKa ou le(s) sel(s) de celui-ci est un acide organique ou un (des) sel(s) de celui-ci, de préférence un acide organique hydrophile ou soluble dans l'eau ou un (des) sel(s) de celui-ci, et plus préférentiellement l'acide phytique ou des sels de celui-ci, l'acide téréphtalylidène dicamphre sulfonique ou ses sels, ou un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans

- laquelle le (c) polyol est la glycérine.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la composition comprenant en outre (e) au moins un polymère anionique.
- [Revendication 9] Composition selon la revendication 8, dans laquelle le (e) polymère anionique est sélectionné parmi les polysaccharides, de préférence l'acide hyaluronique et ses dérivés, les polymères de cellulose et leurs sels, et un mélange de ceux-ci, et plus préférentiellement l'acide hyaluronique et ses sels, la carboxyméthylcellulose et ses sels, et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 10] Un processus cosmétique pour substance kératineuse, comprenant l'application sur la substance kératineuse de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ; et le séchage de la composition pour former un film cosmétique sur la substance kératineuse.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 912203
FR 2211967

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2008/058410 A1 (KIM CHUL-HWAN [KR] ET AL) 6 mars 2008 (2008-03-06) * alinéa [0002] * * exemples 3-5 * -----	1-10	A61K8/34 A61K8/36 A61K8/72 A61Q5/00 A61Q19/00
X	CN 114 246 805 A (YANG WEIYE) 29 mars 2022 (2022-03-29) * exemple 1 * -----	1-10	
X	KR 102 081 788 B1 (KMPC CO LTD [KR]) 27 février 2020 (2020-02-27) * alinéa [0003] * * exemple 1 * -----	1-10	
X	US 8 022 090 B2 (FACESHOP KOREA CO LTD [KR]) 20 septembre 2011 (2011-09-20) * colonne 7, lignes 14-17 * * tableaux 2, 6 * -----	1-10	
X	CN 105 581 922 A (SUZHOU RUINAIJIE ELECTRONIC SCIENCE & TECH NEW MAT CO LTD) 18 mai 2016 (2016-05-18) * alinéa [0002] * * exemples 1-3 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
X	US 2020/146954 A1 (CARNALI JOSEPH ORESTE [US] ET AL) 14 mai 2020 (2020-05-14) * exemple 5; tableau 6 * -----	1-9	
X	US 2013/079410 A1 (OMURA TAKAYUKI [JP] ET AL) 28 mars 2013 (2013-03-28) * alinéa [0011] * * alinéa [0047] * * alinéa [0055] * * exemple 8 * -----	1-10	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2023		Ovens, Annabel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 912203
FR 2211967

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	WO 2021/125069 A1 (OREAL [FR]; SHIROYA TOSHIFUMI [JP] ET AL.) 24 juin 2021 (2021-06-24) * le document en entier * -----	1-10	
A	WO 2021/171909 A1 (OREAL [FR]; DU YAO [JP] ET AL.) 2 septembre 2021 (2021-09-02) * le document en entier * -----	1-10	
A	US 2020/163866 A1 (SHIROYA TOSHIFUMI [JP] ET AL.) 28 mai 2020 (2020-05-28) * le document en entier * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		14 juin 2023	Ovens, Annabel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211967 FA 912203**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008058410 A1	06-03-2008	EP 1781282 A1	09-05-2007
		US 2008058410 A1	06-03-2008
		WO 2006009332 A1	26-01-2006

CN 114246805 A	29-03-2022	AUCUN	

KR 102081788 B1	27-02-2020	AUCUN	

US 8022090 B2	20-09-2011	KR 20080111601 A	24-12-2008
		US 2008319060 A1	25-12-2008

CN 105581922 A	18-05-2016	AUCUN	

US 2020146954 A1	14-05-2020	BR 112019025339 A2	23-06-2020
		CA 3069412 A1	17-01-2019
		CN 110869088 A	06-03-2020
		EA 201992510 A1	02-06-2020
		EP 3651862 A1	20-05-2020
		JP 7082992 B2	09-06-2022
		JP 2020526479 A	31-08-2020
		US 2020146954 A1	14-05-2020
		US 2023054438 A1	23-02-2023
		WO 2019011521 A1	17-01-2019
ZA 201907796 B	28-04-2021		

US 2013079410 A1	28-03-2013	CN 102946849 A	27-02-2013
		EP 2583663 A1	24-04-2013
		ES 2726452 T3	04-10-2019
		JP 5689026 B2	25-03-2015
		JP 2012020988 A	02-02-2012
		KR 20130109949 A	08-10-2013
		TW 201208710 A	01-03-2012
		US 2013079410 A1	28-03-2013
		WO 2011158678 A1	22-12-2011

WO 2021125069 A1	24-06-2021	BR 112022011443 A2	30-08-2022
		CN 114793419 A	26-07-2022
		EP 4076341 A1	26-10-2022
		JP 2021095361 A	24-06-2021
		KR 20220104034 A	25-07-2022
		US 2023051904 A1	16-02-2023
		WO 2021125069 A1	24-06-2021

WO 2021171909 A1	02-09-2021	AUCUN	

US 2020163866 A1	28-05-2020	BR 112019025398 A2	23-06-2020

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211967 FA 912203**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-06-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		EP 3638191 A1	22-04-2020
		JP 7176836 B2	22-11-2022
		JP 2019001726 A	10-01-2019
		US 2020163866 A1	28-05-2020
		WO 2018230673 A1	20-12-2018
