

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 127 401**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 10325**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/73 (2020.12), A 61 Q 19/08**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.09.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.03.23 Bulletin 23/13.

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) : GUIRAMAND CAROLE, YOUSFI
NAIMA, PORTOIS EMMANUELLE et CHIRON MARIE-
LISE.

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

⑦4 Mandataire(s) : Lavoix.

⑤4 Composition comprenant de l'acide hyaluronique de faible poids moléculaire, un ester polyglycérolé et une gomme de sclérotium.

⑤7 Composition comprenant de l'acide hyaluronique de faible poids moléculaire, un ester polyglycérolé et une gomme de sclérotium

La présente invention concerne une composition aqueuse, de préférence cosmétique, comprenant de l'acide hyaluronique et/ou un de ses sels de faible poids moléculaire, au moins un ester d'acide gras et de polyglycérol comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, et au moins 0,2% en poids par rapport au poids total de composition d'une gomme de sclérotium.

Figure pour l'abrégié: néant

FR 3 127 401 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition comprenant de l'acide hyaluronique de faible poids moléculaire, un ester polyglycérolé et une gomme de sclérotium

- [0001] La présente invention concerne une composition aqueuse, de préférence cosmétique, comprenant de l'acide hyaluronique et/ou un de ses sels de faible poids moléculaire, au moins un ester d'acide gras et de polyglycérol comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, et au moins 0,2% en poids par rapport au poids total de composition d'une gomme de sclérotium.
- [0002] La peau est un tissu dont les cellules sont jointives, et solidaires les unes des autres. Le tissu cutané forme un revêtement externe comprenant des glandes sébacées ou sudoripares, et les follicules pileux. La peau, et notamment le cuir chevelu, sont des épithéliums à renouvellement continu. Le renouvellement, ou desquamation, est un processus coordonné et finement régulé aboutissant à l'élimination des cellules superficielles, de façon insensible et non visible.
- [0003] La peau humaine est constituée de deux compartiments à savoir un compartiment superficiel, l'épiderme, et un compartiment profond, le derme.
- [0004] L'épiderme est conventionnellement divisé en une couche basale de kératinocytes constituant la couche germinative de l'épiderme, une couche dite épineuse constituée de plusieurs couches de cellules polyédriques disposées sur les couches germinatives, une à trois couches dites granuleuses constituées de cellules aplaties contenant des inclusions cytoplasmiques distinctes, les grains de kératohyaline et enfin, un ensemble de couches supérieures appelées couches cornées (ou *stratum corneum*), constituée de kératinocytes au stade terminal de leur différenciation appelés cornéocytes.
- [0005] Les cornéocytes sont des cellules anucléées principalement constituées d'une matière fibreuse contenant des cytokératines, entourée d'une enveloppe cornée. Il y a en permanence production de nouveaux kératinocytes pour compenser la perte en continu de cellules épidermiques au niveau de la couche cornée selon un mécanisme dénommé desquamation.
- [0006] Toutefois, un déséquilibre entre la production des cellules au niveau de la couche basale et le taux de desquamation peut notamment conduire à des formations d'écailles à la surface de la peau. De même, un déficit de différenciation terminale des cellules du *stratum corneum*, pour diverses raisons, peut conduire à la formation d'amas de cellules de grandes tailles, épais, visibles à l'œil nu, et dénommés « squames », ou dans d'autres situations, à un amincissement du *stratum corneum*. Cela peut aboutir à une fragilité des propriétés barrières de l'épiderme, à une déshydratation chronique du

stratum corneum, une perte d'élasticité mécanique, des tiraillements, ainsi qu'à un manque d'éclat et de transparence de la peau. A titre d'exemple de facteurs favorisant cette altération de la qualité de surface de la peau, on peut mentionner le stress, la période hivernale, un excès de sébum, un défaut d'hydratation ; cela peut également être le cas des peaux sèches de sujets âgés.

- [0007] Ainsi une fragilité de la barrière cutanée peut se produire en présence d'agressions externes de type agents irritants (détergents, acides, bases, oxydants, réducteurs, solvants concentrés, gaz ou fumées nocives), sollicitations mécaniques (frottements, chocs, abrasion, arrachement de la surface, projection de poussières, de particules, rasage ou épilation), déséquilibres thermiques ou climatiques (froid, sécheresse, radiations), xénobiotiques (micro-organismes indésirables, allergènes) ou d'agressions internes de type stress psychologique.
- [0008] L'une des étapes critiques dans le processus de différenciation terminale du stratum corneum est la réticulation des précurseurs protéiques l'enveloppe cornée. Ce phénomène joue un rôle essentiel dans le développement et le maintien de la cohésion cutanée et les propriétés physiques de la peau comme la fonction barrière.
- [0009] L'enveloppe cornée est un composant essentiel des cornéocytes.
- [0010] La maturation de l'enveloppe cornée depuis les couches profondes jusqu'aux couches superficielles du stratum corneum peut être caractérisée par des paramètres morphologiques et biophysiques ou mécaniques.
- [0011] Les actifs hydratants classiquement utilisés, comme les humectants, les polymères hydratants ou les corps gras comme la vaseline, modifient de façon transitoire les propriétés superficielles de la peau. Ces actifs peuvent entraîner un assouplissement mécanique du stratum corneum, une augmentation de son état d'hydratation et/ou une amélioration du microrelief de la peau par formation d'un film en surface de la peau. Généralement, ces effets ne sont pas rémanents dans le temps et ne durent que quelques heures. De plus, après nettoyage de la peau, ces actifs sont éliminés et l'effet d'assouplissement mécanique de la peau, l'amélioration de la texture de la peau ou de ses propriétés optiques disparaissent.
- [0012] Il existe un besoin pour des compositions améliorant l'état d'hydratation de la peau, en particulier des peaux sèches ou âgées, en évitant les tiraillements et les sensations d'inconfort lors de leur application sur la peau.
- [0013] Il existe également un besoin pour des compositions qui confèrent à la peau un effet repulpant et/ou un aspect rebondi. Par « aspect rebondi », on entend un effet remodelant de la peau. La peau est plus lisse et a un aspect plus charnu, qui se maintient même après pression sur la peau avec le doigt.
- [0014] Des compositions comprenant du hyaluronate de sodium existent et confèrent à la peau de bonnes propriétés mécaniques.

- [0015] Cependant, lorsque le hyaluronate de sodium comprend une fraction de faible poids moléculaire, la composition se déstabilise.
- [0016] Il existe donc un besoin pour des compositions à base d'acide hyaluronique et/ou un de ses sels de faible poids moléculaire, qui soient stables et qui présentent de bonnes propriétés cosmétiques.
- [0017] Les inventeurs ont maintenant découvert que l'association d'acide hyaluronique et/ou un de ses sels de faible poids moléculaire avec un ester de polyglycérol spécifique et une gomme de sclérotium, dans une composition aqueuse, permet d'obtenir une composition stable qui assouplit la peau de manière satisfaisante et lui confère un effet repulpant et un aspect rebondi.
- [0018] En particulier, une telle association permet d'obtenir une composition stable, qui améliore les propriétés mécaniques de la peau, tout en apportant une bonne cosmécité.
- [0019] Ainsi, la présente invention a pour objet une composition aqueuse comprenant :
- [0020] de l'acide hyaluronique et/ou un de ses sels de faible poids moléculaire,
- [0021] au moins un ester d'acide gras et de polyglycérol comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, et
- [0022] au moins 0,2% en poids par rapport au poids total de composition d'une gomme de sclérotium.
- [0023] La composition selon l'invention est de préférence cosmétique.
- [0024] De préférence, la composition aqueuse comprend un milieu aqueux physiologiquement acceptable. Par « physiologiquement acceptable », on entend un milieu compatible avec les matières kératiniques.
- [0025] La présente invention a également pour objet un procédé cosmétique de soin des matières kératiniques, de préférence la peau, comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition selon l'invention.
- [0026] La présente invention a également pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition selon l'invention pour assouplir la peau, en particulier le stratum corneum.
- [0027] Acide hyaluronique ou l'un de ses sels de faible poids moléculaire (PM)
- [0028] La composition selon l'invention comprend de l'acide hyaluronique, et/ou un de ses sels, de faible poids moléculaire.
- [0029] L'acide hyaluronique est un glycosaminoglycane linéaire non sulfaté composé d'unités répétitives de D-acide glucuronique et de N-acetyl-D-glucosamine.
- [0030] Selon l'invention, l'acide hyaluronique possède de préférence un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 70 kDa, et plus particulièrement allant de 10 kDa à 70 kDa.
- [0031] Comme acide hyaluronique convenant à la présente invention, on peut notamment citer l'acide hyaluronique de bas poids moléculaire (50 kDa) proposé par Evonik sous

la dénomination Hyacare 50®.

- [0032] Parmi les sels d'acide hyaluronique, on peut notamment citer les sels de sodium, les sels de potassium, les sels de zinc, les sels d'argent, et leurs mélanges. Plus particulièrement, comme sels d'acide hyaluronique, on peut citer le hyaluronate de potassium et le hyaluronate de sodium, de préférence le hyaluronate de sodium.
- [0033] De préférence, le hyaluronate de sodium est de faible poids moléculaire, de préférence a un poids moléculaire (PM) moyen en nombre dans la gamme de 10 à 70 kDa, de préférence dans la gamme de 15 à 60 kDa et de préférence dans la gamme de 15 à 50 kDa. Un tel hyaluronate de sodium est notamment disponible sous la marque Renovhyal (PM 15-50 kDa) chez Soliance.
- [0034] De préférence, l'acide hyaluronique de faible PM de la composition selon l'invention est présent sous une forme salifiée, préférentiellement sous la forme de hyaluronate de sodium.
- [0035] De préférence, l'acide hyaluronique et/ou un de ses sels de faible PM est présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,05% à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1% à 2% en poids, et préférentiellement allant de 0,2% à 1% en poids.
- [0036] Ester d'acide gras et de polyglycérol comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol
- [0037] La composition selon l'invention comprend également au moins un ester d'acide gras et de polyglycérol comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol.
- [0038] L'ester d'acide gras et de polyglycérol est formé d'au moins un acide comprenant une chaîne alkyle ou alkényle contenant de 10 à 18 atomes de carbone et de 5 à 9 motifs de glycérol, de préférence de 5 à 6 motifs de glycérol.
- [0039] Selon un mode de réalisation, l'ester de polyglycérol selon l'invention résulte de l'estérification d'au moins un acide gras, saturé ou insaturé, et d'un polyglycérol comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol.
- [0040] De préférence, l'ester d'acide gras et de polyglycérol est un mono- ou diester, de préférence un mono-ester.
- [0041] Le terme "polyglycérol" désigne les polymères de glycéryle qui sont des enchaînements linéaires de 5 à 9, de préférence de 5 à 6 unités de glycérol.
- [0042] Les esters plus particulièrement considérés selon la présente invention sont des esters résultant de l'estérification de polyglycérol et d'acide(s) carboxylique(s) en C10-C18, de préférence en C12 à C16, de manière préférée en C12, tels que les acides laurique, oléique, stéarique, isostéarique, ou myristique.
- [0043] L'acide carboxylique peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé.
- [0044] De manière préférée, il s'agit d'un acide monocarboxylique linéaire.
- [0045] D'une manière générale, ils dérivent de l'estérification d'au moins une fonction hydroxyle d'un polyglycérol par un acide carboxylique en C10-C18, de préférence en

C12 à C16, et plus particulièrement en C12.

- [0046] Selon un mode de réalisation particulier, les esters convenant à la présente invention peuvent dériver de l'estérification d'un polyglycérol par un ou plusieurs acides carboxyliques, identiques ou différents. Il peut s'agir d'un mono-ester hydroxylé, d'un di-ester hydroxylé, d'un tri-ester hydroxylé, ou d'un de leurs mélanges.
- [0047] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'ester d'acide gras et de polyglycérol est choisi parmi les monolaurate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, monooléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, mono(iso)stéarate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, dioléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, le monomyristate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, et leurs mélanges.
- [0048] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, l'ester d'acide gras et de polyglycérol est choisi parmi les monolaurate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, monooléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, mono(iso)stéarate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, dioléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, le monomyristate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, et leurs mélanges.
- [0049] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, l'ester d'acide gras et de polyglycérol présente une valeur HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) de 10 à 13.
- [0050] De manière avantageuse la composition selon l'invention comprend un ester d'acide gras et de polyglycérol qui est un monolaurate de polyglycéryle à 5 à 6 motifs de glycérol, i.e. le laurate de polyglycéryl-5 ou le laurate de polyglycéryl-6.
- [0051] Un produit commercial à base majoritaire de laurate de polyglycéryl-5 ou laurate de PG-5 est disponible sous la dénomination commerciale SUNSOFT A-121E-C® par la société Taiyo Kagaku.
- [0052] Un produit commercial à base majoritaire de laurate de polyglycéryl-6 ou laurate de PG-6 est disponible sous la dénomination commerciale DERMOFEEL G 6 L par la société Dr Straetmans.
- [0053] L'ester d'acide gras et de polyglycérol peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 2% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 2,5% à 7% en poids, et préférentiellement allant de 3% à 6% en poids.

Gomme de sclérotium

- [0054] La composition selon l'invention comprend également au moins 0,2% en poids par rapport au poids total de composition d'une gomme de sclérotium.
- [0055] La gomme de sclérotium est un polymère hydrophile d'origine naturelle. Il s'agit d'un glucose polymérisé, qui peut être obtenu à partir d'une variété de champignons de type Sclerotium, en particulier Sclerotium rolfsii. La gomme de sclérotium (appelée

aussi gomme de scléroglycane) est un polysaccharide constitué uniquement de motifs glucose. La gomme de sclérotium est utilisée comme agent épaississant et gélifiant. Une gomme de sclérotium particulièrement appropriée est disponible auprès d'Alban Mueller International sous le nom commercial Amigel ou Amigel Granule.

[0056] La gomme de sclérotium peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,2% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,2% à 3% en poids, et préférentiellement allant de 0,2% à 1% en poids.

[0057] De préférence, la composition selon l'invention est substantiellement exempte de gomme de xanthane. La gomme de xanthane est un polysaccharide constitué de quatre motifs : glucose, mannose, acide glucuronique et acide pyruvique. Par « substantiellement exempte », on entend que la composition comprend moins de 0,1% en poids de gomme de xanthane par rapport au poids total de composition, de préférence moins de 0,05% en poids. De préférence, la composition est totalement exempte de gomme de xanthane.

Phase aqueuse

[0058] La composition selon l'invention est aqueuse.

[0059] La composition selon l'invention comprend un milieu aqueux comprenant de l'eau et éventuellement un solvant organique soluble dans l'eau, à 25°C, choisi par exemple parmi les polyols ; les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C2-C4, tels que l'éthanol et l'isopropanol, le propanol, le butanol ; et leurs mélanges.

[0060] Par polyol, on entend une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 2 atomes de carbone, de préférence de 2 à 50 atomes de carbones, de préférence de 4 à 20 atomes de carbones, de préférence ayant de 2 à 10 atomes de carbone, et préférentiellement ayant de 2 à 6 atomes de carbones, et portant au moins deux groupes hydroxy. Les polyols utilisés dans la présente invention peuvent présenter une masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 1000, de préférence comprise entre 90 et 500. Le polyol peut être un polyol naturel ou synthétique. Le polyol peut avoir une structure moléculaire linéaire, ramifiée ou cyclique.

[0061] Le polyol peut être choisi parmi la glycérine et des dérivés de celles-ci, et des glycols et des dérivés de ceux-ci. Le polyol peut être choisi dans le groupe constitué de la glycérine, la diglycérine, la polyglycérine, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,5-pentanediol, l'octane 1,2-diol, les polyéthylèneglycol, notamment ayant de 5 à 50 groupes d'oxyde d'éthylène, et des sucres tels que le sorbitol, et leurs mélanges. De préférence, le polyol est la glycérine.

[0062] Le(s)dit solvant(s) organique(s) soluble(s) dans l'eau peut(vent) être présent(s) en une teneur allant de 1% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition,

de préférence allant de 2% à 25% en poids, et préférentiellement allant de 5% à 20% en poids.

[0063] De préférence, le milieu aqueux comprend de l'eau, au moins un alcanol linéaire ou ramifié en C2-C4, et au moins un polyol.

[0064] La composition comprend généralement de 10% à 90% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, de préférence de 30% à 80% en poids, de préférence de 35% à 50% en poids.

Tensioactifs

[0065] La composition selon l'invention comprend de préférence au moins un tensioactif, de préférence choisi parmi les tensioactifs non ioniques.

[0066] De préférence, le tensioactif est choisi parmi les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol. L'ester d'acide gras et de polyéthylène glycol est de préférence un ester d'acides gras en C₁₆-C₂₂ comportant de 8 à 150 unités d'oxyde éthylène. La chaîne grasse des esters peut être notamment choisie parmi les motifs stéaryle, béhényle, arachidyle, palmityle, cetyle et leurs mélanges, tel que cétéaryle, et de préférence une chaîne stéaryle.

[0067] Le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène peut aller de 8 à 150, de préférence de 10 à 120, et mieux de 35 à 110.

[0068] De préférence, le tensioactif est choisi parmi les esters d'acide stéarique et de polyéthylène glycol et leurs mélanges.

[0069] De préférence, la composition comprend au moins un ester d'acide stéarique et de polyéthylène glycol comportant 100 unités d'oxyde éthylène, et au moins un ester d'acide stéarique et de polyéthylène glycol comportant 20 à 50 unités d'oxyde éthylène.

[0070] A titre d'exemple d'ester d'acide stéarique et de polyéthylène glycol comportant 100 unités d'oxyde éthylène, on peut citer le mélange de stéarate de glycéryle et de monostéarate de polyéthylène glycol 100 OE, et en particulier celui comprenant un mélange 50/50, commercialisé sous la dénomination Arlacel 165 par la société Croda.

[0071] A titre d'exemple de stéarate comprenant de 20 à 50 unités d'oxyde d'éthylène, on peut citer les esters d'acide stéarique comprenant respectivement 20, 30, 40 ou 50 unités d'oxyde d'éthylène, tels que les produits commercialisés respectivement sous la dénomination Myrj 49 P (stéarate de polyéthylène glycol 20 OE ; nom CTFA : PEG-20 stearate), Myrj 51, Myrj 52 P (stéarate de polyéthylène glycol 40 OE ; nom CTFA : PEG-40 stearate), Myrj 53 ou Myrj 59 P par la société CRODA.

[0072] Le tensioactif peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,5% à 5% en poids, et préférentiellement allant de 1% à 4% en poids.

Polymère épaississant

- [0073] La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère épaississant.
- [0074] Ces polymères sont hydrosolubles, dispersibles dans l'eau ou gonflables dans l'eau.
- [0075] Parmi les polymères épaississants utilisables, on peut citer les homopolymères ou copolymères réticulés d'acide acrylique ou méthacrylique, les homopolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, réticulés ou non, ou leurs sels, et les copolymères d'acide acrylamido-2-méthyl propane sulfonique ou ses sels et d'un ou plusieurs monomères non ioniques, réticulés ou non, seuls ou en mélanges.
- [0076] Une première famille de polymères épaississants convenable est représentée par les homopolymères réticulés d'acide acrylique. Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOL 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA. Ces polymères sont également appelés carbomères.
- [0077] De tels homopolymères acryliques peuvent être présents dans la composition sous une forme particulière ou non particulière. Lorsqu'ils se présentent sous une forme particulière, leur taille moyenne à l'état hydraté est de préférence inférieure ou égale à 10 μm , et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 5 μm . Leur taille moyenne à l'état sec ou non hydraté est de préférence inférieure ou égale à 2 μm , de préférence inférieure ou égale à 1 μm .
- [0078] De préférence, l'homopolymère d'acide acrylique est présent sous forme non particulière.
- [0079] De préférence, on utilise un homopolymère d'acide acrylique au moins partiellement neutralisé. L'homopolymère utilisé selon l'invention est en particulier choisi parmi les polyacrylates de sodium et les polyacrylates de potassium. On utilise de préférence le polyacrylate de sodium.
- [0080] Au titre de ces polymères acryliques déjà neutralisés avant leur mise en œuvre, on cite par exemple :
- [0081] - les polyacrylates de sodium tels que ceux commercialisés sous la dénomination Cosmedia SP® contenant 90 % de matière sèche et 10 % d'eau, ou Cosmedia SPL® en émulsion inverse contenant environ 60 % de matière active sèche, une huile (polydécène hydrogéné) et un tensio-actif (PPG-5 Laureth-5), tous deux vendus par la société Cognis ;
- [0082] - les polyacrylates de sodium partiellement neutralisés, notamment se trouvant sous forme d'une émulsion inverse comprenant au moins une huile polaire, par exemple celui vendu sous la dénomination Luvigel® EM par la société BASF ; et

- [0083] - leurs mélanges.
- [0084] On peut également utiliser un polymère d'acide acrylique non préalablement neutralisé, qui est alors neutralisé partiellement ou totalement avant mise en œuvre par tout moyen approprié et notamment par ajout de toute base telle que la soude, la potasse, une alcanolamine telle que la triéthanolamine. On obtient ainsi notamment des polyacrylates de sodium. Les polyacrylates de potassium conviennent également à la présente invention.
- [0085] Une seconde famille de polymères épaississants convenable est représentée par les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'alkyle en C1-C30.
- [0086] De préférence, ces copolymères sont les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'alkyle en C1-C6.
- [0087] Le monomère d'acide (méth)acrylique est présent de préférence dans des quantités allant de 20 à 80% en poids et plus particulièrement de 25 à 70 % en poids et encore plus particulièrement de 35 à 60% en poids par rapport au poids total du copolymère.
- [0088] Le monomère d'acrylate d'alkyle en C1-C6 est présent de préférence dans des quantités allant de 15 à 80% en poids et plus particulièrement de 25 à 75 % en poids et encore plus particulièrement de 40 à 65% en poids par rapport au poids total du copolymère. Parmi ces monomères, on peut citer l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le styrène, l'acrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le tertio-butylacrylamide, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
- [0089] Un tel copolymère est typiquement partiellement ou totalement réticulé par au moins un agent réticulant classique. Les agents réticulants sont notamment des composés polyinsaturés. Ces composés sont notamment les polyalcényl'éthers de sucrose ou de polyols, les diallylphtalates, le divinylbenzène, le (méth)acrylate d'allyle, di(méth)acrylate d'éthylène-glycol, le méthylène bis-acrylamide, le tri(méth)acrylate de triméthylol propane, l'itaconate de diallyle, le fumarate de diallyle, le maléate de diallyle, le (méth)acrylate de zinc, les dérivés d'huile de ricin ou de polyols fabriqués à partir d'acides carboxyliques insaturés. Comme agent réticulant, on peut également utiliser des composés monomères insaturés et comportant un groupe réactif susceptible de réagir avec une insaturation pour former un copolymère réticulé. La teneur en agent réticulant varie en général de 0,01 à 5% en poids et de préférence de 0,03 à 3% en poids et encore plus particulièrement de 0,05 à 1 % en poids par rapport au poids total du copolymère.
- [0090] Le copolymère réticulé d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'alkyle en C1-C6 préféré selon l'invention est choisi parmi un copolymère réticulé d'acide méthacrylique et d'acrylate d'alkyle en C1-C6, un copolymère réticulé d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle en C1-C6 et plus particulièrement un copolymère réticulé d'acide méthac-

crylique et d'acrylate d'éthyle.

- [0091] Selon une forme particulièrement préférée, le copolymère de l'invention peut se présenter notamment sous forme de dispersion dans l'eau. La taille moyenne en nombre des particules de copolymère dans la dispersion est généralement comprise entre 10 et 500 nm et de préférence entre 20 et 200 nm et plus préférentiellement de 50 à 150 nm.
- [0092] Parmi les copolymères réticulés d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'alkyle en C1-C6, on peut citer le produit vendu sous la dénomination VISCOATEX 538C par la société COATEX qui est un copolymère réticulé d'acide (méth)acrylique et d'acrylate d'éthyle en C1-C4 en dispersion aqueuse à 38% de matière active, ou le produit vendu sous la dénomination ACULYN 33 par la société ROHM & HAAS qui est un copolymère réticulé d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle en dispersion aqueuse à 28% de matière active. On peut citer plus particulièrement le copolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle réticulé sous forme de dispersion aqueuse à 30% fabriqué et vendu sous le nom CARBOPOL AQUA SF-1 par la société NOVEON.
- [0093] Une troisième famille de polymères épaississants convenable est représentée par les homopolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS®, monomère de Lubrizol), réticulés ou non, ou leurs sels. Ces homopolymères peuvent être réticulés ou non réticulés.
- [0094] Un tel homopolymère peut avoir un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.
- [0095] Plus particulièrement, on utilise l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.
- [0096] Lorsque les polymères sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire. On peut citer par exemple comme agents de réticulation, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate de d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétra-allyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.
- [0097] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'agent de réticulation est choisi

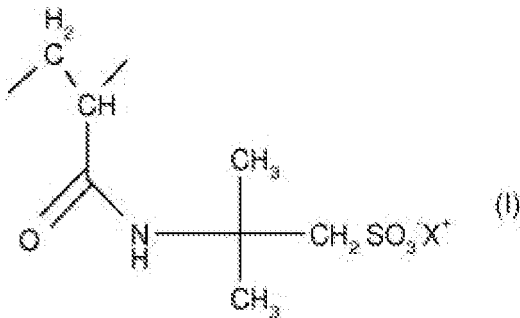
parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation va en général de 0,01 à 10% en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2% en mole par rapport au polymère.

[0098] L'homopolymère ne comporte que des monomères à groupement sulfonique et, s'il est réticulé, un ou plusieurs agents de réticulation.

[0099] Les homopolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique préférés sont en général caractérisés par le fait qu'ils comprennent, distribués de façon aléatoire :

[0100] a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale suivante :

[0101] [Chem.1]



[0102] dans laquelle X⁺ désigne un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium, au plus 10% mol des cations X⁺ pouvant être des protons H⁺ ;

[0103] et des motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux double-liaison oléfiniques, les proportions en poids étant définies par rapport au poids total du polymère.

[0104] Les homopolymères selon l'invention plus particulièrement préférés comprennent de 98 à 99,5% en poids de motifs de formule (I) ci-dessus et de 0,2 à 2% en poids de motifs réticulants.

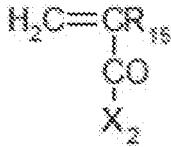
[0105] Comme polymères de ce type, on peut citer notamment l'homopolymère réticulé et neutralisé d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, commercialisé par la société Clariant sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS® » (nom INCI : Ammonium Polyacryldimethyltauramide).

[0106] Le polymère peut être aussi un homopolymère amphiphile (ou homopolymère modifié hydrophobe) choisi parmi les polymères amphiphiles statistiques d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C6-C22, tels que ceux décrits dans le document WO-A-00/31154, qui sont des homopolymères greffés.

[0107] Une quatrième famille de polymères épaississants convenable est représentée par les copolymères d'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ou ses sels et d'un ou plusieurs monomères non ioniques. Ils peuvent être réticulés ou non-réticulés.

- [0108] Lorsque les polymères sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire. De tels agents sont décrits ci-dessus.
- [0109] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'agent de réticulation est choisi parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation va en général de 0,01 à 10 % en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2 % en mole par rapport au polymère.
- [0110] Les copolymères selon l'invention sont obtenus à partir de l'AMPS® (monomère de Lubrizol) et d'un ou plusieurs monomères non ioniques à insaturation éthylénique hydrophiles ou hydrophobes et, s'ils sont réticulés, un ou plusieurs agents de réticulation tels que ceux définis ci-dessus.
- [0111] Le monomère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique du copolymère contenu dans la composition conforme à l'invention est sous forme libre ou est neutralisé partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacale) ou une base organique telle que la mono-, di-, ou tri-éthanamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine ainsi que le mélange de ces composés.
- [0112] De préférence, le monomère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est partiellement ou totalement salifié sous forme de sel d'ammonium ou de sodium.
- [0113] De préférence, le monomère d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est totalement salifié, de préférence sous forme de sel d'ammonium ou de sodium.
- [0114] Les copolymères d'AMPS® (monomère de Lubrizol) contiennent un ou plusieurs monomères non ioniques choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique hydrosolubles, les monomères hydrophobes, ou leurs mélanges.
- [0115] Parmi les monomères hydrosolubles non-ioniques, on peut citer par exemple :
- [0116] - le (méth)acrylamide,
- [0117] - la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
- [0118] - la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
- [0119] - l'anhydride maléique,
- [0120] - la vinylamine,
- [0121] - les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butylolactame et la N-vinylcaprolactame,
- [0122] - l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$,
- [0123] - les monomères vinyliques hydrosolubles de formule (2) suivante :

[0124] [Chem.2]



(2)

[0125] dans laquelle :

[0126] - R_{15} est choisi parmi H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$

[0127] - X_2 est choisi parmi les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}_{16}$ où R_{16} est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones, éventuellement substitué par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement hydroxy (-OH); éther.

[0128] Citons par exemple le (méth)acrylate de glycidyle, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, et les (méth)acrylates d'éthylène glycol, de diéthylèneglycol ou de polyalkylèneglycol.

[0129] De préférence le monomère hydrosoluble est choisi parmi l'acrylamide, la vinylpyrrolidone, les hydroxyalkyl(meth)acrylates, plus particulièrement la vinylpyrrolidone.

[0130] Comme copolymères d'AMPS® (monomère de Lubrizol) conformes à l'invention avec des monomères hydrophiles, on peut citer par exemple :

[0131] - les copolymères d'acide acrylamido-2-méthyl propane sulfonique et de vinylpyrrolidone tels que notamment le produit commercial ARISTOFLEX AVC vendu par CLARIANT,

[0132] - les copolymères réticulés acrylamide/acrylamido-2-méthyl propane sulfonate de sodium, tels que celui utilisé dans le produit commercial SEPIGEL 305® (nom INCI : Polyacrylamide/ C_{13} - C_{14} Isoparaffin/ Laureth-7) ou celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination dénomination SIMULGEL 600® (nom INCI : Acrylamide / Sodium Acryloyldiméthyltaurate / Isohexadecane /Polysorbate-80) par la société SEPPIC;

[0133] - les copolymères d'AMPS® (monomère de Lubrizol) et d'hydroxyéthyl acrylate, comme par exemple le copolymère AMPS® de sodium/hydroxyéthyl acrylate tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination SIMULGEL NS® par la société SEPPIC (nom INCI : Hydroxyethyl acrylate/Sodium Acryloyldiméthyltaurate copolymer (and) Squalane (and) Polysorbate 60) ;

[0134] - les copolymères d'AMPS® modifiés hydrophobiquement comme le copolymère connu sous le nom INCI: AMMONIUM ACRYLOYLDIMETHYLTaurate / STEARETH-25 METHACRYLATE CROSSPOLYMER vendu sous la dénomination commerciale ARISTOFLEX HMS par la société CLARIANT.

[0135] De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère

épaississant choisi parmi les copolymères d'acide acrylamido-2-méthyl propane sulfonique ou ses sels et d'un ou plusieurs monomères non ioniques.

[0136] La concentration en polymère épaississant (i.e. en matière active) va généralement de 0,05 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 20% en poids, de préférence de 0,2 à 10% en poids, de préférence de 0,25 à 5% en poids et encore plus particulièrement de 0,3 à 3% en poids.

[0137] De préférence, la composition selon l'invention comprend en outre une phase huileuse. De préférence, la composition selon l'invention est une émulsion huile-dans-eau.

Phase huileuse

[0138] La composition selon l'invention comprend de préférence également au moins une phase huileuse. Quand la composition utilisée selon l'invention comporte une phase huileuse, celle-ci contient de préférence au moins une huile, notamment une huile cosmétique. Elle peut contenir en outre d'autres corps gras.

[0139] Par « huile » on entend un composé non aqueux, liquide à 25°C et pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa), non miscible à l'eau.

[0140] Par « non miscible », on entend que le mélange de la même quantité d'eau et d'huile, après agitation, ne conduit pas à une solution stable ne comprenant qu'une seule phase, dans les conditions de température et de pression précitées. L'observation est faite à l'œil ou au moyen d'un microscope à contraste de phase si nécessaire, sur 100g de mélange obtenu après une agitation Rayneri suffisante pour faire apparaître un vortex au sein du mélange (à titre indicatif 200 à 1000 tr/min) ; le mélange résultant étant laissé au repos, dans un flacon fermé, pendant 24 heures à température ambiante avant observation.

[0141] Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

[0142] - les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;

[0143] - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité;

[0144] - les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules R1COOR2 et R1OR2 dans laquelle R1 représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et R2 représente une chaîne hydrocarbonée,

ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, decanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrityle ou le pentaisononanoate de dipentaérythrityle ;

[0145] - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, les huiles hydrocarbonées à chaîne ramifiée comportant de 10 à 20 atomes de carbone telles que l'isohexadécane, l'isododécane, les isoparaffines et leurs mélanges, la vaseline, les polydécènes, les polyisobutènes, les polyisobutènes hydrogénés tels que par exemple les Parléam® commercialisés par la société NIPPON OIL FATS, le PANALANE H-300 E commercialisé par la société AMOCO, le VISEAL 20000 commercialisé par la société SYNTEAL, le REWOPAL PIB 1000 commercialisé par la société WITCO, ou encore le PARLEAM LITE commercialisé par NOF Corporation ;

[0146] - les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;

[0147] - les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl-siloxanes, les diphényl-diméthicones, les diphénylméthyl-diphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ; ou

[0148] - leurs mélanges.

[0149] Comme indiqué ci-dessus, la composition selon l'invention peut comprendre, dans la phase huileuse, d'autre(s) corps gras. De préférence, ce corps gras est choisi parmi les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, le mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique (alcool cétyl-stéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

[0150] La quantité de phase huileuse peut aller par exemple de 0,1 à 30% en poids, de

préférence de 0,5 à 27% en poids, de préférence de 1% à 25% en poids par rapport au poids total de composition.

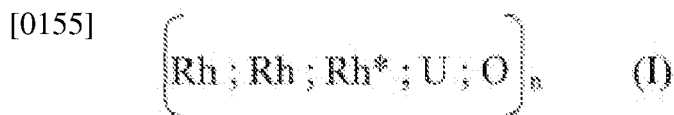
Polysaccharide comprenant du rhamnose

[0151] La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polysaccharide comprenant du rhamnose.

[0152] De préférence, le polysaccharide selon l'invention comprend un taux de rhamnose allant de 10% à 100% en poids par rapport au poids total du polysaccharide, de préférence de 20% à 70% en poids, de préférence de 40% à 60% en poids.

[0153] De préférence, le polysaccharide selon l'invention n'est pas sulfaté. Par « non sulfaté », on entend que le taux de sulfatation du polysaccharide est inférieur 0,5% en poids, de préférence inférieur à 0,1% en poids par rapport au poids du polysaccharide. De préférence, le taux de sulfatation est nul.

[0154] Ainsi de préférence, le polysaccharide selon l'invention est tel que les éléments répétitifs qui le constituent contiennent majoritairement du rhamnose. De préférence, les éléments répétitifs comportent au moins les composants de formule générale I :



dans laquelle Rh est une molécule de rhamnose, Rh* est une molécule de rhamnose fixée de manière ramifiée, O est une molécule d'un sucre hexosidique ou pentosidique, U est une molécule d'acide uronique et n est compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 65.

[0156] Par « éléments répétitifs contenant majoritairement du rhamnose », on entend un enchaînement ramifié comprenant au moins 50% de rhamnose de série D et/ou L, ainsi que ses isomères α et/ou β .

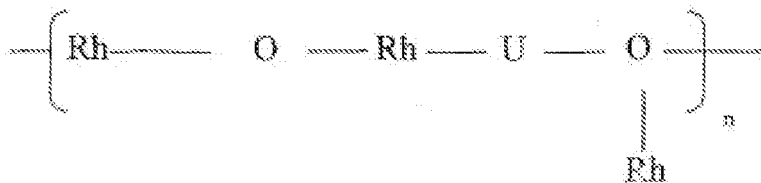
[0157] Le sucre O peut notamment être choisi parmi le fucose, le galactose, le ribose, l'arabinose, le xylose et le mannose.

[0158] Par acide uronique U, on entend tout hexose oxydé sur sa fonction alcool primaire en acide carboxylique, notamment l'acide glucuronique, acide galacturonique, acide manuronique ou l'acide iduronique.

[0159] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la molécule de rhamnose ramifiée peut être fixée par une liaison osidique depuis son carbone 1 sur un carbone libre d'une des molécules de sucre O ou d'acide uronique U ou de rhamnose Rh de la chaîne saccharidique, notamment sur les carbones 2 ou 3.

[0160] Selon un autre mode particulier de réalisation, les éléments répétitifs peuvent notamment être constitués par la séquence de formule générale suivante:

[0161]



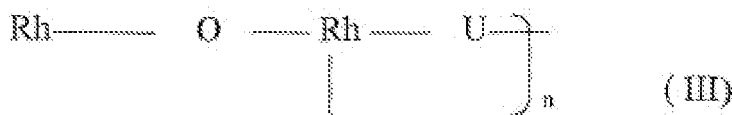
[0162] dans laquelle Rh est une molécule de rhamnose, O est une molécule d'un sucre hexosidique ou pentosidique, U est une molécule d'acide uronique et la ramification du rhamnose sur l'ose O se fait selon une liaison osidique (1→2) ou (1→3).

[0163] Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le sucre O est le galactose et l'acide uronique U est l'acide glucuronique. De préférence, la séquence présente un enchaînement contenant 3 molécules de rhamnose dont une est ramifiée, 2 molécules de galactose et une molécule d'acide glucuronique. Selon la formule II, n représente une valeur telle que ce polysaccharide a un poids moléculaire de l'ordre de 50000 daltons. Il peut être obtenu à partir de cultures de bactéries de type *Klebsiella* notamment *Klebsiella pneumoniae* et notamment la souche I-714 (déposée à la CNCM - Collection Nationale de Culture de Microorganismes – sous le numéro I-714) selon un procédé décrit ci-après. Avantagement, ce polysaccharide présente la ramification rhamnose sur le galactose en position V. Il ressort que ce polysaccharide est plus particulièrement constitué de l'unité répétitive suivante : →4)- α-L-Rhap(1→3)- β-D-Galp(1→2)- α-L-Rhap(1→4)- β-D-GlcpA(1→3)- [α-L-Rhap(1→2)]- α-D-Galp(1→.

[0164] L'hydrolyse de ce polysaccharide permet en outre d'obtenir un mélange de fractions de poids moléculaire plus faible, notamment les fractions majoritaires de 5 000 daltons et de 13 000 daltons, éventuellement purifiables et particulièrement intéressantes selon l'invention.

[0165] Selon un autre mode particulier de réalisation, les éléments répétitifs peuvent notamment être constitués par la séquence de formule générale III:

[0166] [Chem.5]



[0167] dans laquelle Rh est une molécule de rhamnose, O est une molécule d'un sucre hexosidique ou pentosidique, U est une molécule d'acide uronique et la ramification du rhamnose sur le rhamnose se fait selon une liaison osidique (1→3). Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le sucre O est le glucose et l'acide uronique U est l'acide glucuronique, de préférence selon un enchaînement contenant 3 molécules de rhamnose dont une ramifiée, une molécule de glucose et une molécule d'acide glucuronique. Un tel polysaccharide peut notamment être obtenu selon le procédé décrit ci-après à partir d'une culture de bactéries du type *Klebsiella planticola* notamment la

souche I-2743 (déposée à la CNCM sous le numéro I-2743). Avantageusement, un tel polysaccharide présente la ramification rhamnose sur le rhamnose en position III. Il ressort que ce polysaccharide est plus particulièrement constitué de l'unité répétitive suivante : $\rightarrow 3$)- β -L- Rhap(1 \rightarrow 4)- β -D-Glcp(1 \rightarrow 2)- [α -L- Rhap(1 \rightarrow 3)]- α -L-Rhap(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcpA(1 \rightarrow).

- [0168] L'hydrolyse de ce polysaccharide permet en outre d'obtenir un mélange de fractions de poids moléculaire plus faible, notamment la fraction majoritaire de 5 000 daltons, éventuellement purifiable et particulièrement intéressante selon l'invention.
- [0169] D'une manière générale, les polysaccharides selon l'invention peuvent être d'origine bactérienne ou végétale. Ils peuvent être obtenus par les techniques classiques de production des polysaccharides (synthèse chimique, extraction enzymatique d'exopolysaccharides). Selon une réalisation avantageuse, les polysaccharides sont des exopolysaccharides obtenus par fermentation d'une souche bactérienne en produisant, de type bactéries encapsulées, selon un procédé de production tel que celui détaillé dans le brevet FR264522. Ce procédé se définit en ce qu'une souche de bactéries de type *Klebsiella* est mise en culture dans un milieu nutritif comprenant une source de carbone, une source d'azote préférentielle et des sels minéraux appropriés, à un pH d'environ 6 à 8, à une température d'environ 30 à 35 °C, sous agitation et sous aération, pendant 4 à 12 jours. Le rapport carbone/azote est avantageusement supérieur à 5 afin de favoriser la sécrétion du polysaccharide. Le polysaccharide peut ensuite être isolé en soumettant le milieu de fermentation à un traitement thermique à 70-120°C environ, pendant 10 minutes à 1 heure environ, puis en le séparant, par exemple en le centrifugeant à froid. Les exopolysaccharides et les polysaccharides cellulaires se retrouvent intégralement dans la phase surnageante claire. Si nécessaire, les polysaccharides peuvent être purifiés par précipitation par addition d'un liquide organique non-solvant tel que l'acétone ou un alcool inférieur tel que l'éthanol ou le propanol, et séparés par filtration ou centrifugation avant d'être séchés.
- [0170] Les polysaccharides isolés peuvent ainsi aisément être incorporés dans une composition, tels quels ou sous forme hydrolysée. Dans ce cas, l'hydrolyse peut être réalisée avant séchage par des méthodes connues telles que l'hydrolyse acide. Elle peut être effectuée en utilisant un donneur de protons habituellement utilisé, tel que l'acide chlorhydrique, à une température allant de 50 à 100°C et pendant 30 minutes à 4 heures, selon la taille souhaitée des fractions. Les fractions oligosaccharidiques ainsi obtenues peuvent être récupérées et purifiées si besoin selon les méthodes classiques.
- [0171] Ce protocole peut être réalisé à partir de souches bactériennes produisant des exopolysaccharides riches en rhamnose, en particulier les bactéries encapsulées. Selon une réalisation préférée de l'invention, on utilise une souche de bactéries *Klebsiella*, de préférence *Klebsiella pneumoniae* ou *Klebsiella planticola*.

[0172] De préférence, l'unité répétitive du polysaccharide (exopolysaccharide) selon l'invention est celui produit par *Klebsiella pneumoniae* I-714 et dénommé Rhamnosoft®:

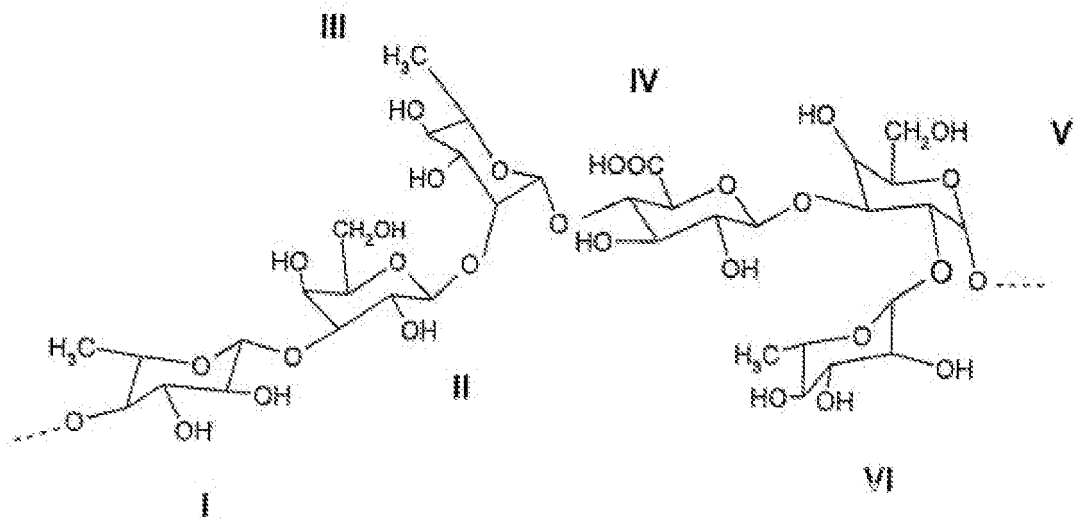
[0173] La composition de Rhamnosoft® correspond à un polymère de structure ramifiée, de poids moléculaire de l'ordre de 50 000 daltons, et présentant une séquence saccharidique comportant trois molécules de rhamnose (I, III, VI), deux molécules de galactose (II, V) et une molécule d'acide glucuronique (IV). Le rhamnose constitue donc 50% du polysaccharide. Le polysaccharide présente une ramification rhamnose VI sur le galactose en position V.

[0174] La structure de l'unité de répétition est dans ce cas :

[0175] $\rightarrow 4)$ - α -L-Rhap(1 \rightarrow 3)- β -D-Galp(1 \rightarrow 2)- α -L-Rhap(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpA(1 \rightarrow 3)- [α -L-Rhap(1 \rightarrow 2)]- α -D-Galp(1 \rightarrow).

[0176] Elle correspond à la formule détaillée suivante :

[0177] [Chem.6]



[0178] De préférence, le polysaccharide selon l'invention est utilisé en solution aqueuse à 2.5% en poids en matière active, par rapport au poids total de solution. Un tel polysaccharide est notamment commercialisé sous le nom Rhamnosoft® HP 1.5P par Solabia.

[0179] De préférence, le polysaccharide peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matière active allant de 0,01% à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05% à 0,5% en poids, et préférentiellement allant de 0,1% à 0,3% en poids.

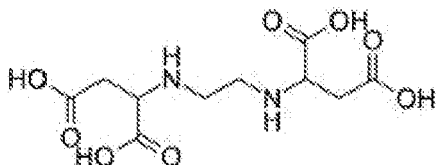
[0180] La composition selon l'invention peut également comprendre tout additif utilisé usuellement en cosmétique, tel que notamment les séquestrants, les charges, les conservateurs, les filtres UV, les matières colorantes, et/ou les actifs.

[0181] La composition selon l'invention peut comprendre au moins un séquestrant.

[0182] Parmi les séquestrants préférés, on peut citer les sels de l'acide éthylène diamine disuccinique.

[0183] L'acide éthylène diamine disuccinique est un composé de formule suivante :

[0184] [Chem.7]



[0185] De préférence, le sel de l'acide éthylène diamine disuccinique est choisi parmi les sels de métaux alcalins, tels que des sels de potassium et des sels de sodium, des sels d'ammonium, et des sels d'amine. Les sels de métaux alcalins de l'acide éthylènediamine disuccinique sont plus particulièrement préférés.

[0186] De préférence, le sel de l'acide éthylène diamine disuccinique utilisé selon l'invention est le trisodium éthylène diamine disuccinate.

[0187] Un tel composé est par exemple celui commercialisé sous la dénomination Natrlquest® E30 par la société Innospec Active Chemicals, ou encore celui commercialisé sous la dénomination Octaquest E30® par la société Octel Performance Chemicals.

[0188] De préférence, la composition selon l'invention comprend de 0,01% à 2,5% en poids, de préférence de 0,05% à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,07% à 0,3% en poids de sel de l'acide éthylène diamine disuccinique, par rapport au poids total de la composition.

[0189] Il est entendu que la teneur en sel de l'acide éthylène diamine disuccinique correspond à la teneur en matière active, dite encore matière sèche, de sel de l'acide éthylène diamine disuccinique introduite dans la composition.

[0190] Selon une variante particulière de réalisation, le sel de l'acide éthylène diamine disuccinique peut être introduit dans la composition dissous dans l'eau, notamment en une teneur allant de 25 % à 50 % en poids, de préférence de 35 % à 40 % en poids dans l'eau.

[0191] Un tel composé est par exemple celui commercialisé sous la dénomination Natrlquest® E30 par la société Innospec Active Chemicals, à 37 % en poids dans l'eau.

[0192] Comme charge, on peut citer le talc, le mica ou la silice.

[0193] Comme filtre UV, on peut citer les filtres UV organiques ou minéraux, bien connus de l'homme du métier.

[0194] Comme matière colorante, on peut citer les matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier.

- [0195] Parmi les actifs préférés, on peut notamment citer le rétinol (vitamine A) et ses dérivés incluant ses esters tels que le rétinyl palmitate, la vitamine C, les dérivés C-glycosides et les actifs de soin des peaux grasses.
- [0196] Enfin, l'invention se rapporte aussi à un procédé cosmétique de soin des matières kératiniques, de préférence la peau, comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition selon l'invention.
- [0197] Elle se rapporte également à l'utilisation cosmétique d'une composition selon l'invention pour assouplir la peau, en particulier le stratum corneum.
- [0198] L'effet assouplissant de la peau confère en particulier à cette dernière un effet repulpant et/ou un aspect rebondi. La peau est plus lisse et a un aspect plus charnu, qui se maintient même après pression sur la peau avec le doigt. Cela permet d'obtenir des effets de surface, en particulier sur les microreliefs cutanés, en particulier de lisser les rides et ridules ; et/ou d'hydrater la peau.
- [0199] Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.
- [0200] Dans les exemples, la pression est la pression atmosphérique, sauf indication contraire.
- [0201] Dans les exemples, les quantités des ingrédients des compositions sont données en % en poids par rapport au poids total de composition.

Exemples

- [0202] Dans tous les exemples, les compositions sont préparées avec les ingrédients mentionnés dans les tableaux ci-dessous, selon le protocole suivant :
- [0203] – Chauffer le mélange de tensioactifs et huile à 65°C ;
- Chauffer une fraction de l'eau avec les conservateurs et la glycérine à 65°C, et ajouter cette phase sur la phase grasse sous agitation au rotor stator ;
- Après quelques minutes, ajouter le restant de phase aqueuse (environ 30%) à température ambiante ;
- Ajouter les polymères et laisser gonfler 10 minutes sous agitation ; et enfin
- Ajouter les charges vers 40°C sous pâle défloculeuse puis l'éthanol à 30°C.
- [0204] Les quantités sont exprimées en poids par rapport au poids total de composition (% p/p).
- [0205] En outre, dans les exemples, la stabilité dans le temps des compositions a été évaluée à différentes températures. La stabilité est étudiée dans le temps en observant l'évolution de la composition en ce qui concerne son aspect macroscopique, son aspect microscopique, l'évolution des valeurs de la viscosité et du pH, à différentes températures telles que la température ambiante (TA), 4°C, 45°C. Une composition est stable si elle ne change pas d'aspect à l'observation au bout d'au moins 1 mois, de préférence au moins 2 mois.

[0206] L'instabilité des compositions non conformes à l'invention se manifeste notamment par un phénomène de crémage ou par une séparation de phase. Ces deux phénomènes sont observables macroscopiquement à l'œil nu. La séparation de phase est une séparation de la composition en une phase aqueuse et une phase huileuse. Le crémage est une agrégation de particules qui remontent à la surface dans le cas d'espèce : on observe alors un culot translucide et un surnageant blanc.

[0207] **Exemple 1 : Préparation et évaluation de la stabilité de compositions**

[0208] Les compositions comparatives Fréf (composition de référence), et C1 à C5, ainsi que les compositions selon l'invention F1 et F2, sont préparées avec les ingrédients mentionnés dans le tableau ci-dessous, selon le protocole décrit ci-avant.

[0209] [Tableaux1]

	Fréf	C1	F1	F2	C2	C3	C4	C5
GLYCERYL STEARATE (and) PEG-100 STEARATE (Arlacel 165 de Croda)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,5
PEG-40 STEARATE (Myrj 52P de Croda)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
SODIUM HYALURONATE (Renovhyal de Soliance)		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HYDROXYETHYL ACRYLATE/ SODIUM ACRYLOYL- DIMETHYL TAURATE COPOLYMER (Sepinov EMT 10)	0,4	0,4						
AMMONIUM ACRYLOYLDI- METHYLTAURATE/STEARETH -25 METHACRYLATE CROSSPOLYMER (Aristoflex HMS)	0,7	0,7	0,7			0,7	0,7	0,35
Gomme de sclérotium			0,3	0,2				
Gomme de sclérotium (et) gomme de xanthane (Actigum)					0,2		0,2	
Gomme de xanthane								0,2
CARBOMER (Synthalen K)				0,5	0,5			
ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER (Pemulen TR1)								0,5
ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER (Carbopol Ultrez 20)							0,5	
POLYACRYLATE CROSSPOLYMER-6 (Sepimax Zen)						0,5		

Conservateur(s)	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs	Qs
Ethanol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100
SODIUM HYALURONATE (CRISTALHYAL de Soliance)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	0,2	0,2
GLYCERINE	15,0	15,0	15,0	12,0	15,0	15,0	15,0	15,0
ISONONYL ISONONANOATE	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
NaOH								0,1
SILICE	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
BIOSACCHARIDE GUM-2 (Rhamnosoft HP 1.5P de Solabia) (* 2.5% en m.a.)	7,5 (*0.1 9)	7,5 (*0.1 9)	7,5 (*0.1 9)	7,5 (*0.1 9)	7,5 (*0.1 9)	7,5 (*0.1 9)	7,5 (*0.1 9)	7,5 (*0.1 9)
TRISODIUM ETHYLE- NEDIAMINE DISUCCINATE (NatrIquest® E30)				0,2				
POLYGLYCERYL-5 LAURATE (SUNSOFT A-121E-C de Taiyo Kagaku)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,00
CELLULOSE	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,00
DIPENTAERYTHRITYL PENTAISONONANOATE	2,8	2,9	2,9		2,9	2,9	2,9	2,85
Acide citrique					0,1			

[0210] * m.a. = matière active

[0211] Les résultats de stabilité sont les suivants :

[0212] [Tableaux2]

	Fréf	C1	F1	F2	C2	C3	C4	C5
Stabilité	Stable	Crémag e	Stable	Stable	Crémag e	Instable	Instable (chute de viscosité)	Instable (après cen- trifugation)

[0213] En conclusion, seules les compositions F1 et F2 selon l'invention, qui comprennent

du hyaluronate de sodium de faible PM, du PG-5 laurate et de la gomme de sclérotium, sont stables.

Revendications

- [Revendication 1] Composition aqueuse, de préférence cosmétique, comprenant :
de l'acide hyaluronique et/ou un de ses sels de faible poids moléculaire, au moins un ester d'acide gras et de polyglycérol comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, et au moins 0,2% en poids par rapport au poids total de composition d'une gomme de sclérotium.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acide hyaluronique ou l'un de ses sels possède un poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 70 kDa, et plus particulièrement allant de 10 kDa à 70 kDa, de préférence l'acide hyaluronique de faible poids moléculaire est présent sous une forme salifiée, préférentiellement sous la forme de hyaluronate de sodium.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'acide hyaluronique ou l'un de ses sels de faible poids moléculaire est présent dans la composition en une teneur allant de 0,05% à 3% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1% à 2% en poids, et préférentiellement allant de 0,2% à 1% en poids.
- [Revendication 4] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'ester d'acide gras et de polyglycérol est choisi parmi les monolaurate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, monooléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, mono(iso)stéarate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, dioléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, le monomyristate de polyglycéryle comprenant de 5 à 9 motifs de glycérol, et leurs mélanges, de préférence il est choisi parmi les monolaurate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, monooléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, mono(iso)stéarate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, dioléate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, le monomyristate de polyglycéryle comprenant de 5 à 6 motifs de glycérol, et leurs mélanges.
- [Revendication 5] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la gomme de sclérotium est présente dans la composition en une teneur allant de 0,2% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,2% à 3% en poids, et préférentiellement allant de 0,2% à 1% en poids.

- [Revendication 6] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu aqueux comprend de l'eau et éventuellement un solvant organique soluble dans l'eau, à 25°C, choisi par exemple parmi les polyols ; les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C2-C4, tels que l'éthanol et l'isopropanol, le propanol, le butanol ; et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif non ionique, de préférence choisi parmi les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol, de préférence choisi parmi les esters d'acide stéarique et de polyéthylène glycol et leurs mélanges ; de préférence la composition comprend au moins un ester d'acide stéarique et de polyéthylène glycol comportant 100 unités d'oxyde éthylène, et au moins un ester d'acide stéarique et de polyéthylène glycol comportant 20 à 50 unités d'oxyde éthylène.
- [Revendication 8] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère épaississant, de préférence choisi parmi les homopolymères ou copolymères réticulés d'acide acrylique ou méthacrylique, les homopolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, réticulés ou non, ou leurs sels, et les copolymères d'acide acrylamido-2-méthyl propane sulfonique ou ses sels et d'un ou plusieurs monomères non ioniques, réticulés ou non, seuls ou en mélanges.
- [Revendication 9] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase huileuse, comprenant de préférence au moins une huile, et/ou au moins un polysaccharide comprenant du rhamnose.
- [Revendication 10] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un séquestrant, de préférence choisi parmi les sels de l'acide éthylène diamine disuccinique.
- [Revendication 11] Procédé cosmétique de soin des matières kératiniques, de préférence la peau, comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition selon l'une des revendications précédentes.
- [Revendication 12] Utilisation cosmétique d'une composition l'une des revendications 1 à 10 pour assouplir la peau, en particulier le stratum corneum.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 897937
FR 2110325

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 2015/175724 A1 (KLOSTERMANN MICHAEL [DE] ET AL) 25 juin 2015 (2015-06-25) * tableau 3 *	1-12	A61K8/73 A61Q19/08
X	----- DATABASE WPI Week 200767 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-712665 XP002806961, & JP 2007 217359 A (RUBANSHU KK) 30 août 2007 (2007-08-30) * abrégé WPI *	1-12	
Y	----- DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 13 octobre 2016 (2016-10-13), anonymous: "Fluid", XP055935179, Database accession no. 4356593 * liste des ingrédients *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
Y	----- DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 20 janvier 2021 (2021-01-20), anonymous: "Hydrating Ion Serum", XP055935189, Database accession no. 8335453 * description, liste des ingrédients *	1-12	
Y	----- US 2014/170251 A1 (TRUMBORE MARK W [US] ET AL) 19 juin 2014 (2014-06-19) * alinéa [0161] *	1-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 juin 2022		Briand, Benoit	
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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2110325 FA 897937**

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 **29-06-2022**
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 2015175724 A1	25-06-2015	BR 102014029627 A2	15-09-2015
		CN 104721072 A	24-06-2015
		DE 102013226568 A1	25-06-2015
		EP 2886102 A1	24-06-2015
		JP 2015117379 A	25-06-2015
		US 2015175724 A1	25-06-2015

JP 2007217359 A	30-08-2007	AUCUN	

US 2014170251 A1	19-06-2014	CN 104994862 A	21-10-2015
		EP 2931288 A2	21-10-2015
		EP 3320907 A1	16-05-2018
		JP 2016503013 A	01-02-2016
		JP 2018012738 A	25-01-2018
		US 2014170251 A1	19-06-2014
		US 2017087178 A1	30-03-2017
WO 2014093645 A2	19-06-2014		
