

⑤④ Nouvelle utilisation cosmétique de sphères poreuses à porosité fermée d'oxyde métallique.

②② Date de dépôt : 18.01.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *BASF BEAUTY CARE SOLUTIONS
FRANCE SAS Société par actions simplifiée à associé
unique —FR et BASF CORPORATION Droit étranger
américain — US.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.07.23 Bulletin 23/29.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.09.24 Bulletin 24/36.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : DARJI Rupa Hiremath, HERAULT
David, MINE Solène et Qu Liangliang.

⑦③ Titulaire(s) : BASF BEAUTY CARE SOLUTIONS
FRANCE SAS Société par actions simplifiée à associé
unique, BASF CORPORATION Droit étranger
américain.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.



Description

Titre de l'invention : Nouvelle utilisation cosmétique de sphères poreuses à porosité fermée d'oxyde métallique

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne l'utilisation cosmétique de sphères poreuses à porosité fermée d'oxyde métallique pour améliorer l'aspect esthétique et le confort de la peau, des annexes cutanées, en particulier des cheveux et/ou des muqueuses, ainsi que lesdites compositions cosmétiques et les procédés de traitement cosmétique qui en résultent. La présente invention concerne également les compositions pharmaceutiques, notamment dermatologiques comprenant les sphères poreuses à porosité fermée d'oxyde métallique pour améliorer le confort de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses présentant un état pathologique.
- [0002] Améliorer de manière visible l'aspect de la peau et des cheveux est un des principaux challenges de la cosmétique. Les consommateurs de produits cosmétiques sont constamment en demande de solutions cosmétiques pour masquer efficacement les signes jugés inesthétiques de la peau et/ou des cheveux. Ces signes apparaissent naturellement avec le vieillissement mais peuvent aussi résulter de l'exposition chronique à différents facteurs. Il peut s'agir des facteurs environnementaux tels que la pollution, le vent, les variations climatiques notamment les variations de températures excessives en particulier dues à la climatisation, et la sécheresse. Il peut également s'agir de facteurs agressifs de nature mécanique tels que le rasage, le frottement et l'épilation, et/ou de facteurs agressifs de nature chimique tels que les traitements capillaires notamment (dé)colorations, permanente et défrisage, les détergents, les soins exfoliants. Ces facteurs causent sur la peau, les annexes cutanées et/ou les muqueuses des dommages qui se traduisent par des manifestations visibles souvent jugées inesthétiques. Des facteurs intrinsèques contribuent à leur apparition notamment le stress, les variations hormonales, la prise de poids, les régimes, la déshydratation et le vieillissement. La génétique, notamment le type de peau (sensible, hyperséborrhéique, réactive ...) et l'origine ethnique par exemple caucasien, asiatique ou africain joue également un rôle important sur l'apparition de certaines manifestations.
- [0003] Les manifestations cutanées inesthétiques sont notamment les rides et ridules, comme par exemple la ride du lion et de la patte d'oie. Elles peuvent être des rides d'expression ou de vieillissement. Celles-ci sont d'abord superficielles puis deviennent plus profondes comme par exemple les sillons nasogéniens. Les manifestations cutanées comprennent également les signes de perte de volume notamment l'affaissement de la peau, le relâchement des contours du visage conduisant à

l'affaissement des traits du visage qui donnent une apparence triste ou fatiguée, ou encore la perte de densité qui se traduit par une peau plus fine, fragilisée, ce qui s'accompagne d'une perte d'éclat et/ou d'un teint dit terne. Ainsi les manifestations cutanées inesthétiques incluent également les manifestations de couleurs, de brillance et pigmentaires telles que la perte d'homogénéité du teint, de radiance, les cernes, les poches, les rougeurs, taches brunes ou taches de vieillesse ou blanches notamment le vitiligo, la rosacée, le masque de grossesse, le mélasma, le nævus, l'angiome. Elles incluent également les imperfections cutanées telles que les points noirs, les pores visibles, les boutons, les cicatrices notamment les marques d'acné, de brûlure, de blessure, les vergetures mais aussi la peau rugueuse et la desquamation. Au niveau des muqueuses, les manifestations inesthétiques sont généralement les marques de déshydratation telles que les squames et/ou craquelures. Au niveau des cheveux, les manifestations inesthétiques sont généralement les cheveux ternes, dépigmentés, cassants, difficiles à coiffer, notamment indisciplinés, aux pointes fourchues.

[0004] Ces manifestations, particulièrement celles qui s'expriment au niveau du visage et des yeux sont particulièrement perçues comme inesthétique par les consommateurs. Si certaines d'entre elles peuvent se corriger par la chirurgie esthétique, ce n'est pas toujours le cas et le résultat est parfois insatisfaisant car partiel, perçu comme non naturel, irritant voire douloureux et souvent coûteux. De nombreux consommateurs n'en ont pas les moyens ou y sont opposés. De nombreuses alternatives cosmétiques existent pour masquer ou réduire ces manifestations indésirables. Le maquillage, en particulier les fonds de teint visent à fournir une solution pour cacher les rides et homogénéiser le teint. Mais les consommateurs sont également à la recherche d'un effet bonne mine qui reste naturel, sans transfert de pigments sur les vêtements, ainsi que d'un effet bien-être lors de l'application.

[0005] L'effet floutage ou « soft focus » dans l'industrie cosmétique est utilisé dans les crèmes anti-âge et dans le maquillage. Les imperfections de la surface de la peau telles que les ridules et les rides font apparaître la peau inégale en piégeant la lumière dans les micro-crevasses formées par les rides. La lumière piégée est alors absorbée et génère des taches sombres qui vont apparaître à la surface de la peau. Il existe des pigments spéciaux et/ou particules, par ex. des plaquettes d'alumine transparente recouvertes d'une fine couche de dioxyde de titane, conçues pour créer cet effet de flou artistique par diffusion uniforme de la lumière à la surface de la peau. Les rides et ridules sont masquées en restant assez translucides sur toute la surface de la peau, ce qui donne un aspect naturel à la peau tout en diminuant l'aspect des imperfections. Pour obtenir cet effet « soft-focus » les pigments/particules doivent montrer des propriétés optiques de :

- transmittance totale (transmission globale de la lumière) élevée pour donner une

apparence naturelle et

- une diffusion (« haze ») à son maximum pour former une distribution de lumière translucide et uniforme. Ainsi, l'apparence des ridules et des rides sera grandement minimisée, aidant les consommateurs âgés à paraître plus jeunes et à avoir une peau plus éclatante.

[0006] La transmittance totale est influencée par l'absorption et la réflexion de la lumière alors que le Haze est influencé par la diffusion de la lumière. Le haze est un attribut d'apparence important car il affecte directement la perception humaine et joue un rôle important dans la demande du consommateur. Il traduit le degré de floutage ou de trouble d'un matériel transparent. Sa valeur est exprimée en pourcentage. Plus haut est sa valeur, plus le floutage est important.

[0007] Des sphères d'oxyde métalliques poreuses ont déjà été décrites dans les demandes de brevet WO2020/183108 et WO2020/182936 dans le cadre d'applications cosmétiques et en particulier pour améliorer l'aspect de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses, en particulier en masquant les manifestations inesthétiques. Toutefois ces sphères ont une porosité ouverte et n'ont donc pas de pores fermés comme illustré sur la figure 1B.

[0008] Les inventeurs ont découvert de façon surprenante que des sphères poreuses à porosité fermée d'oxyde métallique avaient un effet amélioré sur le masquage des imperfections par rapport aux sphères poreuses à porosité ouverte de l'art antérieur. En effet, de telles sphères présentent une valeur de transmittance totale et de flou ou diffusion (« haze ») plus élevée, permettant ainsi d'améliorer leur propriété de floutage/masquage (« soft focus »). En outre de telles sphères sont plus faciles à formuler car le milieu de formulation extérieur, et en particulier les composés présents dans ce milieu, ne peut les pénétrer, ce qui leur permet de garder un indice de réfraction net constant quel que soit le milieu de formulation et/ou le type de formulation et d'éviter donc une modification de leur propriété optique et donc de leur propriété de masquage en fonction du milieu de formulation utilisé. Ces sphères sont en particulier illustrées sur la figure 1B.

Exposé de l'invention

[0009] La présente invention vise ainsi à répondre à ce besoin constant d'alternative cosmétique pour améliorer l'aspect de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses, en particulier en masquant les manifestations inesthétiques, avantageusement par un effet « soft focus ». La présente invention vise également à fournir un nouvel ingrédient cosmétique qui soit également facile à formuler, et dénué d'effets secondaires notamment qui n'induit pas d'irritations sur la peau.

[0010] Les sphères selon l'invention présentent en effet la capacité unique de réfléchir, de

diffuser la lumière et permettent ainsi de lisser la surface de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses et ainsi de cacher leurs manifestations inesthétiques et d'augmenter leur éclat. Elles confèrent également un toucher doux et soyeux à la composition qui les contient.

- [0011] Les sphères selon l'invention offrent l'avantage de convenir à toutes les peaux quel qu'en soit le type, la carnation et l'éclat. Un autre avantage de la présente invention est que les sphères présentent une grande stabilité et sont utilisables sous forme de poudre ou en composition. Elles sont inertes ce qui permet de les formuler facilement dans toute nature de compositions cosmétiques ou dermatologiques, que celles-ci soient lipophiles ou hydrophiles.
- [0012] Un autre avantage est que les sphères sont utilisables avec les ingrédients classiques des compositions cosmétiques en particulier de maquillage et/ou soin cosmétique, notamment les pigments ou agents de couleurs pour contribuer à masquer les manifestations inesthétiques, en particulier les imperfections.
- [0013] Selon un mode avantageux de réalisation, les sphères selon l'invention sont utilisables dans des fonds de teint et/ou des produits de maquillage et/ou de soin.
- [0014] La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation cosmétique non thérapeutique de sphères poreuses à porosité fermée comprenant un oxyde métallique pour améliorer l'aspect et/ou le confort de la peau, des annexes cutanées notamment les cheveux, et/ou des muqueuses.
- [0015] On entend selon l'invention par « sphères poreuses à porosité fermée » des sphères dont la majorité (plus de 50% en volume) des pores est constitué par des pores fermés, c'est-à-dire n'ayant pas d'ouverture sur l'extérieur de la sphère. En particulier au moins 90% en volume des pores sont des pores fermés, plus avantageusement au moins 95% en volume des pores sont des pores fermés, encore plus avantageusement au moins 99% en volume des pores sont des pores fermées.
- [0016] Dans un mode de réalisation avantageux, les pores fermés des sphères selon l'invention ne sont pas interconnectés entre eux. Ainsi dans ce cas, les sphères selon l'invention contiennent plusieurs pores, non seulement fermés vers l'extérieur de la sphère mais également non interconnectés entre eux. Chaque pore va ainsi comporter un volume de vide (en particulier contenant de l'air) inaccessible au milieu de formulation, en particulier aux polymères, oligomères et aux molécules ayant un poids moléculaire supérieur à 5000 g/mol.
- [0017] Dans un autre mode de réalisation avantageux, les sphères selon l'invention ne contiennent pas de pores ouverts et/ou de pores interconnectés.
- [0018] Avantageusement la distribution de taille des pores fermés des sphères selon l'invention est monodisperse ou bimodale, avantageusement monodisperse.
- [0019] Selon un mode préférentiel, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention

ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 0,5 μm à 100 μm et/ou une porosité moyenne allant de >0,10 à 0,80 et/ou un diamètre moyen de pores, en particulier des pores fermés, mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 50nm à 800nm, avantageusement de 50nm à 500nm.

[0020] De manière avantageuse, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 0,5 μm à 100 μm et une porosité moyenne allant de >0,10 à 0,80 et un diamètre moyen de pores, en particulier des pores fermés, mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 50nm à 800nm.

[0021] De manière préférentiel, l'oxyde métallique des sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention est choisi parmi l'oxyde de silice, de titane, d'alumine, de zircon, de cérium, de fer, oxyde de zinc, oxyde d'indium, oxyde d'étain, oxyde de chrome, oxyde métallique mixte et leurs combinaisons, préférentiellement l'oxyde de silice, de titane, d'alumine et de zinc et leurs combinaisons, encore préférentiellement l'oxyde de silice, de titane, et leurs combinaisons, de façon particulièrement avantageuse, l'oxyde de silice.

[0022] Dans un mode de réalisation avantageux, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention comprennent de 60% en poids à 99,9% en poids d'oxyde de métal et de 0,1% en poids à 40% en poids d'agents absorbeurs de lumière, en poids total des sphères, avantageusement de 0,1% en poids à 40% en poids de noir de carbone.

[0023] De manière préférentielle, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1 μm à 75 μm et une porosité moyenne allant de 0,45 à 0,70, préférentiellement de 0,5 à 0,65.

[0024] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 2,5 μm à 8 μm , une porosité moyenne allant de 0,45 à 0,70 et un diamètre moyen de pores, en particulier des pores fermés, mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 100nm à 200nm.

[0025] Avantageusement, l'utilisation selon l'invention est pour réduire la visibilité des manifestations inesthétiques de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses, en particulier les irrégularités du relief et/ou de la texture de la peau, des muqueuses et/ou des annexes cutanées, et/ou les irrégularités de la couleur de la peau et/ou des muqueuses.

[0026] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention sont présentes dans une composition cosmétique, à une concentration allant de 1×10^{-3} à 10% en poids, préférentiellement de 0,5% à 5% en

poids par rapport au poids total de la composition.

- [0027] Avantageusement, l'utilisation selon l'invention est pour améliorer les propriétés organoleptiques de la composition cosmétique.
- [0028] La présente invention a également pour objet un procédé de soin cosmétique pour améliorer l'aspect et/ou le confort de la peau, des annexes cutanées, notamment les cheveux, et/ou des muqueuses, comprenant l'application par voie topique sur au moins une zone de peau et/ou d'annexes cutanées et/ou de muqueuses de sphères poreuses à porosité fermée comprenant un oxyde métallique et/ou d'une composition cosmétique les comprenant.
- [0029] En particulier les sphères poreuses à porosité fermée sont telles que décrites ci-dessus.
- [0030] Avantageusement, le procédé de soin cosmétique selon l'invention est pour réduire la visibilité des manifestations inesthétiques de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses, en particulier les irrégularités du relief et/ou de la texture de la peau, des muqueuses et/ou des annexes cutanées, et/ou les irrégularités de la couleur de la peau et/ou des muqueuses.
- [0031] Dans un mode de réalisation avantageux, la zone de peau du corps et/ou l'annexe cutanée et/ou de muqueuse est choisie parmi la peau du visage, incluant le front, les joues, le nez, les tempes, la zone dite « en T » (front, nez et menton), sous les yeux, la zone péri orbitale, en particulier les cernes, du menton, du cuir chevelu, du cou, du dos, des épaules, des bras, des avant-bras, du thorax, des mains, les cheveux, la barbe, les cils, les sourcils, du buste, en particulier le décolleté, le ventre et/ou les aisselles, des jambes, des pieds, , les mains, le cou, des cuisses, des hanches, des fesses, de la taille, du torse, le contour des lèvres , les cheveux, les cheveux et/ou la muqueuse oculaire, labiale et/ou buccale, préférentiellement la peau du visage, des mains, du décolleté.
- [0032] La présente invention a également pour objet les compositions cosmétiques contenant ces sphères poreuses à porosité fermée, en particulier pour les utilisations mentionnées, et éventuellement un excipient cosmétiquement acceptable.
- [0033] De manière avantageuse, la composition cosmétique selon l'invention se trouve sous la forme d'un sérum, d'une lotion, d'une crème, d'un shampoing, d'un après-shampoing, d'une huile, d'un lait, d'une pommade, d'une pâte, d'une mousse, d'une émulsion, d'un hydrogel, d'un gel douche, d'un masque, d'une laque, d'un spray, d'une cire, d'une poudre, notamment de maquillage, ou d'un stick.
- [0034] De manière avantageuse, la composition cosmétique selon l'invention se trouve sous la forme de composition légèrement gélifiée et/ou comprend une phase huileuse, préférentiellement elle est de type composition huileuse ou émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou lotion.
- [0035] La présente invention a également pour objet les compositions pharmaceutiques, en

particulier dermatologiques contenant ces sphères poreuses à porosité fermée, et éventuellement un excipient pharmaceutiquement acceptable, en particulier dermatologiquement, acceptable.

- [0036] La présente invention a également pour objet une composition pharmaceutique préférentiellement dermatologique pour son utilisation pour améliorer le confort de la peau, des annexes et/ou des muqueuses, en particulier présentant un état pathologique, en particulier se manifestant par une perte d'homogénéité et/ou une dérégulation et/ou une irrégularité de la couleur, du teint, de la sécrétion de sébum et/ou du relief, telles que des peaux hyperpigmentées, hypopigmentées, hyperséborrhéiques, réactives, inflammatoires, atopiques, notamment les peaux atteintes par le vitiligo, le mélanome, la couperose, la télangiectasie, l'acné, la rosacée, l'urticaire, le psoriasis, l'herpès, l'impétigo, l'ecthyma, l'érysipèle, et/ou présentant des plaies et/ou cicatrices notamment d'acné, des boutons, des furoncles, des varices, un mélasma, des folliculites, des abcès, l'une quelconque de leurs combinaisons.
- [0037] De telles compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, préférentiellement dermatologiques, comprennent avantageusement les sphères à une concentration allant de 1×10^{-3} à 10% en poids, préférentiellement de 0,5% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0038] L'utilisation selon l'invention est préférentiellement cosmétique, et par application topique sur au moins une zone concernée ou une partie de peau saine, de muqueuse saine et/ou d'annexes cutanées saines, préférentiellement les cheveux, préférentiellement chez l'homme.
- [0039] Au sens de la présente invention, on entend par « utilisation cosmétique » une utilisation non thérapeutique, non pharmaceutique des sphères selon l'invention, préférentiellement sur une peau saine, notamment un cuir chevelu sain, et/ou des annexes cutanées saines, en particulier des cheveux sains, et/ou des muqueuses saines.
- [0040] Au sens de la présente invention, on entend par partie de peau, préférentiellement de cuir chevelu, et/ou de muqueuse et/ou d'annexes cutanées, et/ou zone de peau, préférentiellement de cuir chevelu, et/ou de muqueuse et/ou d'annexes cutanées dite « saine », une partie de la peau préférentiellement du cuir chevelu, et/ou de muqueuse et/ou d'annexes cutanées, et/ou une zone de peau, préférentiellement du cuir chevelu, et/ou de muqueuse et/ou d'annexes cutanées qualifiée de non pathologique par un dermatologue, c'est-à-dire qui ne présente pas d'infection, d'inflammation, notamment sous forme de coup de soleil, de maladie ou d'affections cutanées telle que folliculite, candidose, psoriasis, ichtyose, eczéma, acné, impétigo, furoncles, abcès, herpès, ecthyma, érysipèle ou dermatite, de varice, de couperose ou de télangiectasie, de pathologies ou de plaies ou de brûlure, de coup de soleil ou de blessures ou ne souffre pas d'élastose solaire, qui n'est pas une peau réactive ou atopique. Il s'agit en particulier

d'une partie de peau et/ou de muqueuse constituée de cellules qualifiées de « normales » par un médecin, c'est-à-dire de cellules non cancéreuses.

- [0041] Le terme "application topique" ou "application par voie topique", utilisé ici, signifie appliquer les sphères selon la présente invention éventuellement sous forme d'ingrédient actif et/ou de composition sur la surface de la peau incluant le cuir chevelu, les annexes cutanées notamment les cheveux, et/ou les muqueuses notamment par application directe ou par vaporisation.
- [0042] On entend par “améliorer l'aspect”, diminuer ou réduire la visibilité des manifestations inesthétiques, en particulier les masquer, les cacher, préférentiellement celles présentes sur le visage, notamment par comblement et/ou par effet d'optique.
- [0043] Selon la présente invention, les “manifestations inesthétiques” sont les irrégularités inesthétiques du relief et/ou de la texture de la peau, des muqueuses et/ou des annexes cutanées et/ou les irrégularités de la couleur de la peau, des muqueuses et/ou des annexes cutanées.
- [0044] Selon la présente invention, les irrégularités inesthétiques du relief et de la texture de la peau sont les rides et les ridules notamment la ride du lion et de la patte d'oie, les aspérités, les points noirs, les pores dilatés, l'aspect rugueux, les marques et les cicatrices, notamment celles dues à des blessures, à l'acné, aux boutons, aux brûlures et/ou aux vergetures.
- [0045] Selon la présente invention, les irrégularités de la couleur de la peau sont les taches pigmentaires, en particulier les taches blanches ou sombres, notamment les taches de vieillesse ou des taches hyperpigmentées ou dépigmentées, le masque de grossesse, les grains de beauté, les mélanomes, les taches de rousseurs, les rougeurs, mais également la perte d'éclat du teint, le teint terne, les cernes et les poches, la rosacée, la couperose.
- [0046] Selon un mode préférentiel, les manifestations inesthétiques sont sélectionnées parmi les rides, les ridules, les points noirs, les pores visibles, la perte d'éclat du teint, le teint terne, les cernes, les poches, les taches pigmentaires et tout mélange de celles-ci.
- [0047] Les manifestations inesthétiques des annexes cutanées, préférentiellement des cheveux sont l'aspect terne, cassant. Pour les poils et cheveux, les manifestations incluent également l'aspect cassant, friable, abimé et/ou la difficulté à les mettre en forme, notamment pour les cheveux, à les coiffer, et/ou les pointes fourchues.
- [0048] Les manifestations inesthétiques des muqueuses sont notamment l'aspect terne, craquelé, flétri et/ou abimé ainsi que les squames.
- [0049] De manière générale, l'amélioration des manifestations inesthétiques peut être visualisée et évaluée par microscopie et/ou par analyse de photographie haute résolution avec notamment mesure de la brillance de la zone de peau, muqueuse et/ou annexes cutanées.
- [0050] L'amélioration de l'éclat du teint dit « radiance » ou « glow » en anglais peut

notamment être mesurée par une méthode instrumentale objective. Cette méthode de mesure *in vivo* consiste à prendre des photographies hautes résolution en configuration polarisée croisées du visage des volontaires à 45° avant et après application du produit testé. Sur la base de ces photographies numériques, une analyse d'image permet d'extraire et de quantifier des paramètres spécifiques (par exemple : L^* , a^* , b^* , C , h°) reliés à la couleur, l'éclat, l'homogénéité, et la texture de la peau.

[0051] De même, la brillance dite « gloss » en anglais peut notamment être mesurée selon cette méthode sur la base de photographies hautes résolution en configuration polarisée croisées et polarisée parallèles du visage des volontaires prises à 45° avant et après application du produit testé. Sur la base de ces photographies numériques, une analyse d'image permet d'extraire et de quantifier des paramètres spécifiques reliés à la brillance tels que la brillance spéculaire et la brillance de contraste.

[0052] On entend au sens de la présente invention par « diminuer la visibilité des pores cutanés » le fait de masquer les pores cutanés notamment par comblement et/ou par effet d'optique.

[0053] La visibilité des pores de la peau peut être mise en évidence *in vivo* par une méthode instrumentale objective (analyse d'image) qui permet d'extraire et de quantifier des paramètres spécifiques des photographies hautes résolution en configuration polarisée croisée du visage des volontaires avant et après application d'une composition comprenant les sphères selon l'invention. La densité des pores cutanés peut également être mesurée *in vivo* par imagerie notamment par la technique de projection de franges, en mesurant le paramètre dit de courbure.

[0054] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les sphères selon l'invention sont en quantité efficace pour diminuer la visibilité des pores de la peau d'au moins 10%, préférentiellement d'au moins 20%, après application d'une crème comprenant les sphères selon l'invention, encore préférentiellement préparées dans les conditions décrites dans l'un des exemples 1 à 7, préférentiellement formulé sous forme de composition cosmétique telle que celle décrite dans les exemples 9 et 10.

[0055] On entend par « muqueuse », la muqueuse oculaire, la muqueuse vaginale, la muqueuse uro-génitale, la muqueuse anale, la muqueuse nasale et/ou la muqueuse buccale, labiale et/ou gingivale, préférentiellement, les muqueuses oculaires et/ou buccales et/ou labiales et/ou gingivales.

[0056] Dans le cadre de la présente invention, on entend par « améliorer le confort » augmenter les propriétés organoleptiques, en particulier le toucher et la facilité d'étalement de la composition, notamment par un toucher doux, soyeux, léger, et lisse mais aussi conférer une sensation de souplesse à la zone sur laquelle la composition contenant les sphères a été appliquée. Les propriétés organoleptiques et notamment le toucher d'une composition peuvent s'évaluer selon les méthodes classiques dans le

domaine notamment par évaluation par des personnes entraînées à réaliser des tests sensoriels sur la peau. Pour une meilleure évaluation, la mesure est effectuée par comparaison avec un placebo c'est-à-dire la même composition qui ne contient pas les sphères selon l'invention. Cette évaluation est préférentiellement effectuée sur une émulsion.

- [0057] De manière avantageuse, l'amélioration du confort est analysée par évaluation sensorielle d'une émulsion telle que décrite dans l'exemple 9. Un panel de personnes formées évalue les compositions en appliquant une quantité définie de composition sur leur avant-bras. Selon une procédure définie, la composition est étalée sur la peau et ses caractéristiques spécifiques sont évaluées comme par exemple, son absorption, la douceur, l'aspect par comparaison avec une composition placebo. Une valeur de -1 à +1 est donnée. Par exemple pour la sensation de légèreté, la composition testée peut être évaluée +1 pour indiquer qu'elle est beaucoup plus légère que la composition de référence dite placebo ou légèrement moins légère que la composition placebo avec la valeur -0,5.
- [0058] Si deux compositions procurent la même perception alors les personnes indiquent la valeur 0 pour le paramètre évalué. De telles évaluations sont effectuées de la même manière pour la composition testée et la composition de référence, dans les mêmes conditions de climat et à l'aveugle. Une analyse statistique permet ensuite d'évaluer la significativité et les écarts dans les résultats de l'évaluation.
- [0059] On entend selon l'invention par « annexes cutanées » les cheveux, les cils, sourcils, la barbe, la moustache et/ou les ongles, préférentiellement les cheveux.
- [0060] De manière avantageuse, l'utilisation selon la présente invention permet d'améliorer l'aspect de la peau en améliorant l'éclat du teint, en le rendant plus uniforme, brillant, en procurant un effet bonne-mine, frais, lumineux, en particulier en cachant les manifestations inesthétiques de texture, de relief et/ou de couleur de la peau.
- [0061] Selon un autre mode de réalisation, les sphères selon l'invention permettent également d'adoucir la peau et/ou les muqueuses et/ou les annexes cutanées qui présente des signes d'inconfort, notamment la peau et/ou les muqueuses et/ou les annexes cutanées ayant été exposée à des conditions agressives de nature mécanique tels que le rasage, le frottement, le séchage, le vent, le soleil, et l'épilation, et/ou de nature chimique tels que les traitements capillaires notamment (dé)colorations, permanente et défrisage, les détergents, les soins exfoliants.
- [0062] Selon un mode particulier, l'utilisation selon la présente invention permet d'éclairer, d'illuminer la peau, les annexes cutanées, notamment les cheveux et/ou les muqueuses, de les rendre plus uniformes, de créer un flou notamment dénommé « soft-focus », d'adoucir les traits, de combler les traits irréguliers et les marques notamment comme agent de comblement en particulier des rides.

- [0063] Les sphères selon l'invention sont des sphères d'oxyde métallique poreuses à porosité fermée. De telles sphères sont des billes photoniques ce qui signifie qu'elles présentent un degré de variations périodiques de couleur, notamment qui ont un impact sur les ondes lumineuses incluant la perception de la couleur, de la clarté, de la transparence, de la brillance.
- [0064] Les sphères selon l'invention comprennent un oxyde métallique et de manière préférentielle ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 0,5 μm à 100 μm et/ou une porosité moyenne allant $>0,10$ à 0,80 et/ou un diamètre moyen de pores, en particulier des pores fermés, mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 50 nm à 500 nm.
- [0065] Les microsphères poreuses à porosité fermée selon l'invention contiennent principalement l'oxyde métallique. De manière avantageuse, elles sont constituées essentiellement de l'oxyde métallique. De manière préférentielle, elles sont exclusivement constituées d'oxyde métallique.
- [0066] De manière avantageuse, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention comprennent entre 60 % et 99,9% d'oxyde métallique, préférentiellement au moins 70%, encore préférentiellement au moins 80%, encore préférentiellement au moins 90%, encore préférentiellement 99,9% d'oxyde métallique, en poids par rapport au poids total des sphères.
- [0067] Selon l'invention, les oxydes métalliques incluent les oxydes de métaux de transition, les métalloïdes et métal terreux compatibles avec une utilisation cosmétique et/ou dermatologique, comme par exemple oxyde de silice, de titane, d'alumine, de zircone, de cérium, de fer, oxyde de zinc, oxyde d'indium, oxyde d'étain, oxyde de chrome, oxyde métallique mixte, leurs combinaisons. Préférentiellement l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par SiO_2 , TiO_2 , ZnO et leurs mélanges, avantageusement il s'agit de SiO_2 .
- [0068] Dans un mode de réalisation avantageux, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention peuvent comprendre par exemple de 60% en poids à 99,9% en poids d'oxyde de métal et de 0,1% en poids à 40% en poids d'agents absorbeurs de lumière, en poids total des sphères. Selon un mode de réalisation de l'invention, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention contiennent de 0,3%, préférentiellement de 0,5%, préférentiellement au moins 1%, encore préférentiellement au moins 5% en poids d'agents absorbeurs de lumière, par rapport au poids total des sphères.
- [0069] Selon un mode alternatif et préférentiel, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ne contiennent pas d'absorbeur de lumière et/ou la composition cosmétique qui les contient ne contient pas non plus d'absorbeur de lumières. En effet les absorbeurs de lumière tels que TiO_2 peuvent présenter une certaine toxicité. Or les inventeurs ont découvert de façon surprenante que même sans absorbeur de lumière les

microsphères selon l'invention ont un effet immédiat de filtre anti-lumière bleue.

- [0070] De manière avantageuse, le ou les agents absorbeurs de lumière sont sélectionnés dans le groupe consistant en les pigments organiques et inorganiques, compatibles avec une application cosmétique et/ou dermatologique, en particulier sur la peau, les muqueuses et/ou les annexes cutanées, plus particulièrement il s'agit du noir de carbone.
- [0071] Selon un mode préférentiel avantageux, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 0,5 μm à 100 μm , avantageusement de 1 μm à 100 μm . il s'agit dans ce cas de microsphères. Ainsi avantageusement, il ne s'agit pas de nanosphères afin d'éviter leur pénétration dans les couches profondes de la peau et/ou des muqueuses et d'avoir préférentiellement un effet surface. Les microsphères selon l'invention avantageusement restent donc à la surface de la peau et/ou des muqueuses et/ou des annexes cutanées.
- [0072] On entend par « à l'échelle micrométrique » ou « micro- » une taille allant d'environ 0,5 μm à environ 999 μm . On entend par « à l'échelle nanométrique » ou « nano- » une taille allant d'environ 1 nm à environ 999 nm.
- [0073] Plus avantageusement les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1 μm à 75 μm , préférentiellement de 2 μm à 70 μm , préférentiellement de 3 μm à 65 μm , de 4 μm à 60 μm , de 5 μm à 55 μm ou de 5 μm à 50 μm , encore préférentiellement de 10 μm à 25 μm , par exemple un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) choisi parmi 1 μm , 2 μm , 3 μm , 4 μm , 5 μm , 6 μm , 7 μm , 8 μm , 9 μm , 10 μm , 11 μm , 12 μm , 13 μm , 14 μm , 15 μm , 16 μm , 17 μm , 18 μm , 19 μm , 20 μm , 21 μm , 22 μm , 23 μm , 24 μm , 25 μm , 26 μm , 27 μm , 28 μm , 29 μm ou 30 μm .
- [0074] Dans un mode de réalisation alternatif, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) choisi parmi 4,5 μm , 4,8 μm , 5,1 μm , 5,4 μm , 5,7 μm , 6,0 μm , 6,3 μm , 6,6 μm , 6,9 μm , 7,2 μm , 7,5 μm , 7,8 μm , 8,1 μm , 8,4 μm , 8,7 μm , 9,0 μm , 9,3 μm , 9,6 μm ou 9,9 μm ,
- [0075] Dans un mode de réalisation alternatif, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1,3 μm à 10 μm , plus particulièrement de 1,5 à 9,9 μm , encore plus particulièrement de 2,5 μm à 8 μm , par exemple un diamètre moyen choisi parmi 1 μm , 2 μm , 2,6 μm , 2,9 μm , 3 μm , 4 μm , 5 μm , 6 μm , 6,7 μm , 7 μm , 8 μm , 9 μm , 10 μm .
- [0076] Dans un mode préférentiel de l'invention, le diamètre moyen de pores, en particulier des pores fermés, des sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention, mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM), va de 50 nm à 800 nm, avantageusement

de 50nm à 500 nm, avantageusement de 80 nm à 250 nm, avantageusement de 100 nm à 245 nm, en particulier de 100 nm à 200 nm, plus particulièrement de 145nm à 180 nm, plus particulièrement de 150 nm à 160 nm, encore plus particulièrement de 150 nm à 155 nm, par exemple choisi parmi : 50 nm, 55nm, 60 nm, 65nm, 70 nm, 75 nm, 80 nm, 85 nm, 90 nm, 95 nm, 100 nm, 105 nm, 110nm, 115 nm, 120 nm, 125 nm, 130 nm, 135 nm, 140 nm, 145 nm, 150 nm, 153 nm, 155 nm, 160 nm, 165 nm, 170 nm, 175 nm, 180 nm, 185 nm, 190 nm, 191 nm, 192 nm, 193 nm, 194 nm, 195 nm, 196 nm, 197 nm, 198 nm, 199 nm, 200 nm, 201 nm, 202 nm, 203 nm, 204 nm, 205 nm, 206 nm, 207 nm, 208 nm, 209 nm, 210 nm, 211 nm, 212 nm, 213 nm, 214 nm, 215 nm, 216 nm, 217 nm, 218 nm, 219 nm, 220 nm, 225nm, 230 nm, 235 nm, 240 nm, 245 nm, 250 nm 260 nm, 280 nm, 300 nm, 320 nm, 340 nm, 360 nm, 380 nm, 400 nm, 420 nm, 440 nm, 460 nm, 480 nm, 500 nm, 520 nm, 540 nm, 560 nm, 580 nm, 600 nm, 620 nm, 640 nm, 660 nm, 680 nm, 700 nm, 720 nm, 740 nm, 760 nm, 780 nm ou 800 nm.

[0077] Dans un mode de réalisation alternatif, les sphères poreuses selon l'invention ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1,3 μm à 10 μm , plus particulièrement de 1,5 à 9,9 μm , encore plus particulièrement de 2,5 μm à 8 μm , par exemple un diamètre moyen choisi parmi 1 μm , 2 μm , 2,6 μm , 2,9 μm , 3 μm , 4 μm , 5 μm , 6 μm , 6,7 μm , 7 μm , 8 μm , 9 μm , 10 μm ; et une porosité moyenne choisie parmi 0,45, 0,47, 0,49, 0,50, 0,51, 0,53, 0,55, 0,57, 0,59, 0,61, 0,63, 0,65, 0,67, 0,69 ou 0,70; et un diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 100 nm à 200 nm, plus particulièrement de 145nm à 180 nm, plus particulièrement de 150 nm à 160 nm, encore plus particulièrement de 150 nm à 155 nm, par exemple choisi parmi : 100 nm, 105 nm, 110nm, 115 nm, 120 nm, 125 nm, 130 nm, 135 nm, 140 nm, 145 nm, 150 nm, 153 nm, 155 nm, 160 nm, 165 nm, 170 nm, 175 nm, 180 nm, 185 nm, 190 nm, 191 nm, 192 nm, 193 nm, 194 nm, 195 nm, 196 nm, 197 nm, 198 nm, 199 nm ou 200 nm.

[0078] Dans la sphère poreuse selon l'invention, le diamètre moyen des sphères est nettement plus large que le diamètre moyen des pores. Par exemple, le diamètre moyen des sphères est en général d'au moins 25 fois, préférentiellement au moins 30 fois, préférentiellement au moins 35 fois, encore préférentiellement 4 fois plus grand que le diamètre moyen des pores.

[0079] Dans certains modes de réalisation, le rapport du diamètre moyen des sphères sur le diamètre moyen des pores est d'au moins 40/1, au moins 50/1, au moins 60/1, au moins 70/1, au moins 80/1, au moins 90/1, au moins 100/1, au moins 110/1, au moins 120/1, au moins 130/1, au moins 140/1, au moins 150/1, au moins 160/1, au moins 170/1, au moins 180/1, au moins 190/1, au moins 200/1, au moins 210/1, au moins 220/1, au moins 230/1, au moins 240/1, au moins 250/1, au moins 260/1, au moins

270/1, au moins 280/1, au moins 290/1, au moins 300/1, au moins 310/1, au moins 320/1, au moins 330/1, au moins 340/1 ou au moins 350/1.

- [0080] Dans un mode préférentiel de l'invention, les sphères poreuses à porosité fermée selon l'invention ont une porosité moyenne allant de $>0,10$ à $0,80$, en particulier choisie parmi : $0,4$, $0,41$, $0,42$, $0,43$, $0,44$, $0,45$, $0,46$, $0,47$, $0,48$, $0,49$, $0,50$, $0,51$, $0,52$, $0,53$, $0,54$, $0,55$, $0,56$, $0,57$, $0,58$, $0,59$, $0,60$, $0,61$, $0,62$, $0,63$, $0,64$, $0,65$, $0,66$, $0,67$, $0,68$, $0,69$ ou $0,70$, préférentiellement allant de $0,45$ à $0,70$, encore préférentiellement $0,50$ à $0,65$.
- [0081] Selon l'invention, la taille des sphères et/ou des pores est un synonyme du diamètre des sphères et/ou des pores et est déterminée par microscopie électronique à balayage (SEM). On entend par diamètre moyen des sphères et/ou des pores (ou taille moyenne) la moyenne du diamètre des sphères et/ou des pores, laquelle peut être complétée par la mesure de l'écart type. Elle est obtenue par analyse de 100 à 150 sphères et/ou 50 à 70 pores de différentes sphères par microscopie électronique à balayage en utilisant un logiciel d'analyse en particulier le logiciel ImageJ image.
- [0082] La porosité moyenne d'une sphère désigne le volume total des pores, en tant que fraction du volume de la sphère entière. La porosité moyenne peut également être dénommée « fraction volumique ». C'est une grandeur adimensionnelle. On la calcule par le ratio entre le volume de l'espace inoccupé (intérieur des pores) et le volume total de la sphère. Par exemple une sphère poreuse de silice selon l'invention ayant un diamètre moyen de $7,6\text{ }\mu\text{m}$ et contient des pores fermés de diamètre moyen de 165 nm a une porosité moyenne de $0,8$. Le diamètre des pores est déterminé par le diamètre D50 des polymères de nanoparticules qui la compose. Plus le diamètre D50 des polymères de nanoparticules qui la compose est grand, plus le diamètre moyen des pores est grand. De même, la concentration des nanoparticules est ajustée selon le diamètre moyen de sphères que l'on souhaite obtenir. Plus la concentration des nanoparticules est élevée, plus la taille des sphères est grande.
- [0083] Une analyse en porosimétrie au mercure est utilisée pour caractériser la porosité des sphères. La porosimétrie au mercure consiste à appliquer une pression contrôlée dans l'échantillon à mesurer immergé dans le mercure. La pression extérieure est appliquée afin que le mercure pénètre dans les pores/trous du matériel. La quantité de pression nécessaire est inversement proportionnelle à la taille des pores/trous. Le porosimètre au mercure fournit alors un volume et des distributions de taille des pores. Le porosimètre à mercure génère des distributions de taille de volume et de pores à partir des données de pression par rapport aux données d'intrusion générées par l'instrument à l'aide de l'équation de Washburn.
- [0084] Dans un mode de réalisation avantageux, les sphères selon l'invention ne contiennent pas et/ou ne sont pas utilisées en combinaison avec un filtre anti-lumière bleue et/ou un

filtre anti-UV et/ou un filtre solaire et/ou dans une composition cosmétique qui en contient. Ainsi les sphères selon l'invention ne sont pas utilisées en tant que booster des filtres anti-lumière bleue et/ou pour augmenter le SPF (indice de protection solaire) d'une composition solaire.

- [0085] Dans un mode de réalisation avantageux, les sphères poreuses selon l'invention ne comportent pas de couche d'enrobage sur leur surface contenant un composé hydrophobe. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, les sphères poreuses selon l'invention ne comportent pas de couche d'enrobage sur leur surface.
- [0086] Selon un mode particulier de l'invention les sphères poreuses selon l'invention ne comportent pas de couche d'enrobage sur leur surface contenant un polyorgano-siloxane, en particulier un composé siliconé.
- [0087] Les sphères poreuses comprenant un oxyde métallique peuvent être préparées en utilisant un moule fait de polymères couramment dénommé « polymer template » ou modèle polymérique sacrificiel. De telles sphères poreuses montrent une couleur observable par l'œil humain, c'est-à-dire une couleur observable à l'œil nu, ou peuvent apparaître blanche.
- [0088] On entend par «une couleur observable à l'œil nu », une couleur qui est perçue par une majorité des personnes. Cela peut être pour tout échantillon de sphères selon l'invention distribuées sur une surface donnée, par exemple, sur 1 cm², 2 cm², 3 cm², 4 cm², 5 cm² ou 6 cm², 7 cm², 8 cm², 9 cm², 10 cm², 11 cm², 12 cm², 13 cm², 14 cm² ou 15 cm². Cela peut aussi signifier que c'est observable par le modèle standard d'observation CIE 1931 2° et/ou par le modèle standard d'observation CIE 1964 10°. Le fond d'observation de la couleur peut être de différente sorte par exemple blanc, noir, ou tout intermédiaire entre le noir et le blanc.
- [0089] Selon un mode de réalisation, les sphères selon l'invention sont préparées par le procédé ayant les 3 étapes suivantes :
- [0090] Etape 1 : des gouttelettes de liquides sont générées à partir d'une dispersion de particules, ladite dispersion comprenant des premières particules (a) comprenant un polymère et des deuxièmes particules (b) comprenant un oxyde métallique ou un précurseur d'oxyde métallique. Cette dispersion de particules est avantageusement une dispersion aqueuse à un pH dans la gamme 8-10, en particulier une dispersion colloïdale.
- [0091] Les gouttelettes sont avantageusement obtenues à l'aide d'un dispositif microfluidique. Des dispositifs microfluidiques sont par exemple des dispositifs à canaux étroits ayant une jonction à échelle microscopique adaptée pour produire des gouttelettes uniformes, les canaux étant connectés à un réservoir de récupération. Les dispositifs microfluidiques contiennent par exemple une jonction ayant une largeur de canal allant de 10 µm à environ 100 µm. Ces dispositifs sont par exemple faits de poly-

diméthylsiloxane (PDMS) et peuvent être préparés par exemple par lithographie douce. Une émulsion de la dispersion aqueuse de particules dans une phase continue huileuse peut être préparée à l'intérieur du dispositif en pompant la phase dispersée aqueuse et la phase continue huileuse selon un rapport défini formant ainsi une émulsion en mélangeant les deux phases. De manière alternative, une émulsion huile-dans-eau peut être utilisée si la dispersion de particule est une dispersion huileuse et la phase continue est une phase aqueuse. La phase huileuse continue comprend par exemple un solvant organique, une huile silicone ou une huile fluorée. Selon l'invention le terme « huile » désigne une phase organique (par exemple un solvant organique) non miscible avec l'eau. Les solvants organiques incluent les hydrocarbures, tels que l'heptane, l'hexane, le toluène, le xylène ainsi que les alcools, tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, etc.

- [0092] L'étape 1) peut également être réalisée non à partir d'une dispersion comprenant des premières particules (a) comprenant un polymère et des deuxièmes particules (b) comprenant un oxyde métallique ou un précurseur d'oxyde métallique, mais à partir d'une dispersion comprenant des particules (a) comprenant un polymère dans une matrice sol-gel d'oxyde métallique ou de son précurseur (b).
- [0093] Etape 2 : les gouttelettes sont séchées de façon à supprimer le solvant afin de fournir des sphères sèches sous forme d'une matrice des deuxièmes particules (b) ou de la matrice sol-gel (b) au sein duquel se trouvent des premières particules (a). Il y a en effet un auto-assemblage entre les premières particules (a) et les deuxièmes particules (b) ou la matrice sol-gel (b) pour former des sphères ayant une matrice à base d'oxyde métallique ou de précurseur d'oxyde métallique dans laquelle sont enchâssées les particules de polymère (a). Les sphères obtenues sont récupérées, par exemple par filtration ou centrifugation.
- [0094] Le séchage est réalisé selon les techniques classiques, par exemple par irradiation aux microondes, dans un four thermique, sous vide, en présence d'un agent déshydratant/absorbant ou un mélange de ces techniques.
- [0095] Les étapes 1) et 2) peuvent être réalisées simultanément par atomisation. Dans certains modes de réalisation des techniques de séchage par atomisation, La dispersion de particules (premières particules (a) comprenant un polymère et deuxièmes particules (b) comprenant un oxyde métallique ou un précurseur d'oxyde métallique ou premières particules (a) comprenant un polymère dans une matrice sol-gel d'oxyde métallique ou de son précurseur (b)) est alimentée (par exemple pompée) dans une buse d'atomisation avec une entrée de gaz compressée. L'alimentation est pompée à travers la buse d'atomisation pour former des gouttelettes de liquide. Les gouttelettes sont entourées par un gaz préchauffé dans la chambre d'évaporation, résultant en l'évaporation du solvant pour produire des particules solides sous forme de sphères

(matrice des deuxièmes particules (b) ou de la matrice sol-gel (b) au sein duquel se trouvent des premières particules (a)). Les particules séchées sont transportées par le gaz de séchage à travers le cyclone et déposées dans la chambre de collecte. Les gaz utilisables incluent l'azote et/ou l'air.

- [0096] Dans un mode de réalisation du procédé de séchage par atomisation, le liquide d'alimentation contient une phase aqueuse ou huileuse dans laquelle sont dispersées les particules (premières particules (a) comprenant un polymère et deuxièmes particules (b) comprenant un oxyde métallique ou un précurseur d'oxyde métallique ou matrice sol-gel d'oxyde métallique ou de son précurseur (b)). Les techniques de séchage par atomisation incluent les méthodes de séchage par atomisation à jet d'encre. Les buses vibrantes sont disponibles commercialement chez BÜCHI et comprennent par exemple une pompe à seringue et une unité de pulsation.
- [0097] Etape 3 : Les sphères sèches sont calcinées et éventuellement frittées. Au cours de cette étape, les sphères d'oxyde métallique ou la matrice sol-gel se densifient et forment une matrice stable autour des particules de polymères (a) et les particules de polymères sont enlevées par calcination (à une température allant de 200-1200°C pendant une période allant de 0,1 heure à 10 heures, avantageusement à une température allant de 300-800°C pendant une période allant de 1 à 8 heures).
- [0098] La calcination est effectuée selon un mode de réalisation à des températures allant de 200°C à 1200°C. Selon un mode de réalisation, la température de calcination est d'au moins 200°C, préférentiellement au moins 500°C, encore préférentiellement au moins 1000°C. De manière alternative la température de calcination va de 300°C à 800°C. La calcination est effectuée pendant une durée appropriée par exemple allant de 0,1 heure à environ 10 heures, préférentiellement de 1 heure à 8 heures. Dans certains modes de réalisation, la calcination est effectuée pendant au moins 0,1 heure, pendant au moins 1 heure, pendant au moins 5 heures ou pendant au moins 8 heures.
- [0099] Les premières particules de polymère (a) ont donc servis de gabarits pour la formation des pores dans les sphères selon l'invention. Les particules de polymère (a) définissent un espace interstitiel. La calcination aboutit au retrait du polymère, fournissant ainsi une sphère d'oxyde métallique ayant une haute porosité ou un grand volume interstitiel (structure inverse). Les sphères d'oxyde métallique poreuses sont avantageusement frittées, conduisant à une structure solide continue, consolidée, stable thermiquement et mécaniquement.
- [0100] Les premières particules de polymère (a) utilisables dans le procédé en tant que gabarit sont des nanoparticules. Elles sont également sphériques, monodispersées et ont un diamètre D_{50} mesuré par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou par microscopie électronique à balayage (SEM), préférentiellement par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) allant de 50 nm à environ 800 nm, avanta-

geusement de 50nm à 500nm.

- [0101] On entend pas diamètre D_{50} , le diamètre médian, signifiant que la moitié de la population est en dessous et l'autre moitié est au-dessus.
- [0102] De manière avantageuse, les nanoparticules de polymère (a) ont un diamètre D_{50} mesuré par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de 50 nm, 75nm, 100 nm, 130 nm, 160 nm, 190 nm, 210 nm, 240 nm, 270 nm, 300 nm, 330 nm, 360 nm, 390 nm, 410 nm, 440 nm, 470 nm, 500 nm, 530 nm, 560 nm, 590 nm, 620 nm, 650 nm, 680 nm, 710 nm, 740 nm, 770 nm ou 800 nm.
- [0103] De manière préférentielle, le polymère est sélectionné dans le groupe consistant en l'acide poly(méth)acrylique, les poly(méth)acrylates, les polystyrènes, les polyacrylamides, l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, les polyesters, les polyuréthanes, le polyéthylène, le polypropylène, l'acide polylactique, le polyacrylonitrile, les éthers polyvinyliques, ainsi que leurs dérivés et leurs sels, leurs copolymères et leurs combinaisons. Par exemple, le polymère est sélectionné dans le groupe consistant en le polyméthyl méthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyle méthacrylate), le polystyrène, le poly(chloro-styrène), le poly(alpha-méthylstyrène), le copolymère poly(N-méthylolacrylamide) styrène/méthyl méthacrylate, l'acrylate polyalkylé, l'acrylate polyhydroxyl, l'acrylate polyamino, le polycyanoacrylate, l'acrylate polyfluoré, le poly(N-méthylolacrylamide), l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique, le copolymère méthyl méthacrylate/éthyle acrylate/ acide acrylique, le copolymère styrène/méthyl méthacrylate/ acide acrylique, l'acétate de polyvinyle, la polyvinylpyrrolidone, la polyvinylcaprolactone, la polyvinylcaprolactam, un copolymère de méthyl méthacrylate et de chlorure de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium, ainsi que leurs dérivés et leurs sels, leurs copolymères et leurs combinaisons. Préférentiellement, le polymère est choisi dans le groupe constitué de polystyrènes, par exemple un copolymère de polystyrène / acide acrylique, polystyrène / méthacrylate de poly(éthylène glycol) ou polystyrène / sulfonate de styrène.
- [0104] Les sphères selon l'invention peuvent contenir des diamètres de pores uniformes, du fait de l'utilisation de particules de polymère (a) sphériques et monodispersées.
- [0105] Les deuxièmes particules (b) ou la matrice sol-gel comprenant un oxyde métallique ou un précurseur d'oxyde métallique utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être obtenues par la technique sol-gel.
- [0106] Avantageusement les deuxièmes particules (b) utilisables dans le procédé sont des nanoparticules. Elles ont par exemple un diamètre D_{50} mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) ou par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS), préférentiellement par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1 nm à environ 120 nm.
- [0107] De manière avantageuse, les nanoparticules comprenant un oxyde métallique ou un

précurseur d'oxyde métallique (b) ont un diamètre D_{50} mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 1 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 25 nm, 30 nm, 35 nm, 40 nm, 45 nm, 50 nm, 55 nm, 60 nm, 65 nm, 70 nm, 75 nm, 80 nm, 85 nm, 90 nm, 95 nm, 100 nm, 105 nm, 110 nm, 115 nm, ou 120 nm.

[0108] Ces nanoparticules (b) peuvent être sphériques ou non sphériques.

[0109] Les deuxièmes particules (b) ou la matrice sol-gel peuvent être en oxyde métallique ou un précurseur d'oxyde métallique, notamment de silice, titane, alumine, zircone, cérium, oxydes de fer, oxyde de zinc, oxyde d'indium, oxyde d'étain, oxyde de chrome, et leurs combinaisons ; en tétraéthyl orthosilicate (TEOS) ou tétraméthyl orthosilicate (TMOS) en tant que précurseur d'oxyde de silice, en propoxide de titane en tant que précurseur d'oxyde de titane, ou en acétate de zirconium en tant que précurseur d'oxyde de zirconium.

[0110] Dans un mode de réalisation avantageux, les premières nanosphères de polymère (a) ont une surface chargée positivement et les deuxièmes particules d'oxyde métallique ou de leur précurseur (b) ou la matrice sol-gel (b) ont une surface chargée négativement.

[0111] Dans un autre mode de réalisation avantageux, les premières nanosphères de polymère (a) ont une surface chargée négativement et les deuxièmes particules d'oxyde métallique ou de leur précurseur (b) ou la matrice sol-gel (b) ont une surface chargée positivement.

[0112] C'est la différence de charge à la surface qui va provoquer l'auto-assemblage des particules entre-elles ou des particules avec la matrice sol-gel lors du procédé de fabrication des sphères.

[0113] Le rapport pondéral (poids/poids) de nanoparticules ou matrice sol-gel d'oxyde métallique ou précurseur / nanoparticules de polymère va par exemple de 1/10 à 10/1 ou de 1/3 à 3/2. De manière avantageuse ce rapport est de : 1/10, 2/10, 3/10, 4/10, 5/10, 6/10, 7/10, 8/10, 9/10, 10/9, 10/8, 10/7, 10/6, 10/5, 10/4, 10/3, 10/2, ou 10/1. En particulier il est de 1/3, 2/3, 1/1, ou 3/2.

[0114] Le séchage des gouttelettes de polymère/oxyde métallique suivi du retrait du polymère dans le procédé selon l'invention permet d'obtenir des sphères ayant des cavités uniformes (pores). En général, dans les procédés décrits, chaque gouttelette forme une seule microsphère. Les diamètres des pores sont dépendants de la taille des particules de polymère (a). Un phénomène de rétrécissement ou compaction peut apparaître lors du retrait du polymère, produisant des tailles de pores légèrement plus petits que la taille initiale des particules de polymères, par exemple allant de 10% à 40% plus petits que la taille de la particule de polymère initiale. Le diamètre des pores est aussi uniforme que l'étaient la forme et la taille des particules de polymère (a).

[0115] Dans certains modes de réalisation, la sphère poreuse a un centre solide ou cœur et

une porosité vers la surface extérieure de la sphère.

- [0116] Dans d'autres modes plus rares de réalisation, les sphères poreuses ont un centre vide avec une porosité qui augmente en direction de l'intérieur des sphères.
- [0117] Dans certains modes de réalisation, il existe ainsi un gradient de porosité vers le centre ou vers l'extérieur de la sphère mais de manière plus fréquente, les sphères présentent une distribution homogène de la porosité dans la sphère.
- [0118] Dans d'autres modes préférentiels de l'invention, la porosité est distribuée de manière uniforme dans tout le volume des sphères.
- [0119] Les gabarits des sphères de polymères (a) monodispersées peuvent aboutir à des sphères d'oxyde métallique ayant des pores similaires en diamètre, une fois le polymère retiré.
- [0120] Les gabarits des sphères de polymères (a) de deux tailles différentes peuvent aboutir à des sphères d'oxyde métallique ayant des pores de deux diamètres différents, une fois le polymère retiré.
- [0121] Sans être lié à une théorie, on pense que la plupart des sphères présente une couleur saturée avec une diffusion de la lumière réduite quand la porosité et/ou le diamètre des sphères et/ou le diamètre des pores se situent dans certaines plages de valeurs. Ces propriétés de couleur sont particulièrement importantes et peuvent être ajustées selon l'intensité de diffusion de la lumière souhaitée sur la peau, les annexes cutanées et/ou les muqueuses. Dans certains modes de réalisation, il est préférable d'avoir des sphères blanches, dans d'autres modes il est préférable d'avoir des sphères transparentes.
- [0122] De manière préférentielle, la plupart des sphères poreuses présente une couleur structurelle observable à l'œil nu, en particulier à une longueur d'onde dans la gamme 380nm – 800nm. Un ou plusieurs agents dits absorbeur de lumière peut également être présents dans les sphères, permettant ainsi de fournir une couleur plus saturée observable. De tels agents absorbent par exemple ajoutés lors du mélange physique des sphères ou bien sont inclus dans les gouttelettes avant séchage. Ainsi, par exemple dans ce cas les sphères selon l'invention ne présentent aucune couleur observable sans agent absorbeur de lumière et présentent une couleur observable lorsqu'un agent absorbeur de lumière est ajouté.
- [0123] Les sphères présentent alors l'avantage de pouvoir être utilisées comme agent tinctorial dans les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques.
- [0124] Les sphères poreuses selon la présente invention peuvent présenter une couleur dépendante ou non de l'angle. On entend par «une couleur dépendante de l'angle» une couleur observée qui dépend de l'angle de la lumière incidente ou de l'angle entre l'observateur et la zone de couleur observée. Une couleur indépendante de l'angle signifie que la couleur observée ne dépend substantivement pas de l'angle de la lumière incidente ou de l'angle entre l'observateur et la zone de couleur observée.

- [0125] Des sphères ayant une couleur dépendante de l'angle peuvent être obtenues notamment en utilisant des nanosphères de polymère monodispersées (a). Elles peuvent aussi être obtenues quand l'étape de séchage des gouttelettes liquides permettant de fournir le modèle des sphères de polymère est réalisée doucement, permettant ainsi aux nanosphères de polymère de s'ordonner.
- [0126] Des sphères dont la couleur est indépendante de l'angle peuvent être obtenues quand l'étape de séchage des gouttelettes liquides est réalisée rapidement, ne permettant pas aux nanosphères de polymère de s'ordonner ou quand deux tailles de sphères de polymère (a) sont utilisées dans le procédé (que ces sphères de polymère (a) soient de distribution bimodale monodisperse ou polydisperse).
- [0127] La dépendance de la couleur à l'angle est indépendante de la polydispersité ou de la forme des particules d'oxyde de métal (b).
- [0128] De manière avantageuse, les sphères poreuses selon l'invention sont elles-mêmes également monodispersées.
- [0129] On entend par « la plupart des sphères », la population des sphères. Il peut s'agir d'une quantité de $\geq 0,1$ mg, $\geq 0,2$ mg, $\geq 0,3$ mg, $\geq 0,4$ mg, $\geq 0,5$ mg, $\geq 0,7$ mg, $\geq 1,0$ mg, $\geq 2,5$ mg, $\geq 5,0$ mg, $\geq 10,0$ mg ou $\geq 25,0$ mg. La plupart des sphères peut être dénuée d'autres composés.
- [0130] On entend par « monodispersé » pour la population des sphères poreuses ou de nanosphères de polymère ou des pores, des particules ou pores qui ont une forme homogène et un diamètre homogène. La population de sphères et/ou pores est ainsi dite monodispersée quand 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% ou 99% du nombre de particules ou pores ont un diamètre de $\pm 7\%$, $\pm 6\%$, $\pm 5\%$, $\pm 4\%$, $\pm 3\%$, $\pm 2\%$ ou $\pm 1\%$ par rapport au diamètre moyen de la population des sphères et/ou pores ou diamètre D_{50} de nanosphères de polymère, ces diamètres étant mesurés par microscopie électronique à balayage (SEM) .
- [0131] Le retrait de la population monodispersée de nanosphères de polymère (a) fournit des sphères d'oxyde métallique ayant une population de pores ayant un diamètre moyen.
- [0132] Ainsi les sphères selon l'invention comprenant un oxyde métallique sont préparées par une méthode comprenant les étapes suivantes :
- Former une dispersion liquide de nanosphères de polymère et de nanoparticules d'un oxyde métallique ou de son précurseur ou d'une matrice sol-gel ;
 - Former des gouttelettes liquides de la dispersion ;
 - Sécher les gouttelettes liquides des sphères comprenant les nanosphères de polymère et les nanoparticules d'un oxyde métallique ou de son précurseur ou la matrice sol-gel ;
 - Retirer les nanosphères de polymère des sphères modèles pour fournir les sphères poreuses d'oxyde métallique selon l'invention.

- [0133] Selon un mode avantageux, les gouttelettes liquides sont aqueuses. Selon une alternative les gouttelettes liquides sont huileuses.
- [0134] Selon un mode préférentiel, la méthode comprend une phase continue et le mélange de la dispersion liquide avec cette phase continue pour former une émulsion contenant les gouttelettes de dispersion liquide dispersées. Selon un mode particulier, la phase continue est huileuse et le mélange est effectué entre la phase huileuse continue et la dispersion liquide aqueuse pour former une émulsion eau-dans-huile contenant des gouttelettes aqueuses.
- [0135] Selon un mode alternatif, la phase continue est aqueuse et le mélange est effectué entre la phase aqueuse continue et la dispersion liquide huileuse pour former une émulsion huile-dans-eau contenant des gouttelettes lipidiques.
- [0136] Selon un mode avantageux, la méthode comprend les étapes subséquentes de collecte des gouttelettes, de séchage des gouttelettes et de retrait des nanosphères de polymère du modèle de sphères.
- [0137] Selon la présente invention, les sphères poreuses selon l'invention sont utilisées seules, notamment sous forme de poudre (100%), ou en composition, notamment cosmétique, à une concentration allant de 1×10^{-3} à 100% en poids, et avantageusement allant de 1×10^{-2} à 95%, de préférence allant de 0,01% à 80%, encore préférentiellement de 0,05% jusqu'à 50%, préférentiellement de 0,1% jusqu'à 30%, préférentiellement jusqu'à 20% encore préférentiellement jusqu'à 10%, et encore préférentiellement de 0,5% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0138] Les sphères poreuses selon l'invention peuvent être utilisées seules, notamment sous la forme d'un ingrédient actif cosmétique ou dans une composition destinée à être en contact avec la peau, les annexes et/ou les muqueuses cutanées, comme par exemple une composition cosmétique, préférentiellement destiné(e) à une application par voie topique.
- [0139] L'ingrédient actif et/ou les compositions cosmétiques contenant les sphères poreuses selon l'invention sont préférentiellement destinées au soin et/ou au traitement cosmétique de la peau et/ou des muqueuses, incluant le cuir chevelu ainsi que les annexes cutanées, préférentiellement les cheveux.
- [0140] Dans un autre mode de réalisation, les sphères selon l'invention peuvent être incorporées dans une composition cosmétique comprenant en outre au moins un excipient cosmétiquement acceptable.
- [0141] On entend au sens de la présente invention par excipient « cosmétiquement acceptable » un composé et/ou solvant topiquement acceptable, c'est-à-dire n'induisant pas de réponse allergique au contact de la peau, incluant le cuir chevelu humain, et les annexes cutanées, non toxique, non instable, ou leurs équivalents, induite.
- [0142] La composition cosmétique selon l'invention, peut se présenter sous toutes les

formes galéniques classiquement utilisées pour une application topique sur la peau et/ou les muqueuses, incluant le cuir chevelu, et les annexes cutanées, telles que les formes liquides ou solides ou même sous la forme de liquide sous pression. Elles peuvent notamment être formulées sous la forme d'une solution, aqueuse ou huileuse, notamment une lotion, une crème ou un gel aqueux ou un gel huileux, notamment en pot ou en tube, notamment un gel douche, un shampoing, un après-shampoing, un lait, une huile, une émulsion, un hydrogel, une microémulsion ou une nanoémulsion, notamment huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou multiple ou siliconée, un sérum, une lotion, notamment en flacon de verre, de plastique ou en flacon doseur ou en aérosol ou en spray, une ampoule, un savon liquide ou solide, une pâte, une pommade, une mousse, un masque, une laque, un patch, un produit anhydre, de préférence liquide, pâteux ou solide, par exemple sous forme de bâtonnet notamment en stick ou en poudres, préférentiellement, une crème, un sérum ou une lotion.

[0143] Il peut également s'agir d'un produit de maquillage ou d'un produit de démaquillage. En particulier, la composition cosmétique est choisie dans le groupe constitué par un sérum, une lotion, une crème, un shampoing, un après-shampoing, une huile, un lait, une pommade, une pâte, une mousse, une émulsion, un hydrogel, un gel douche, un masque, une laque, un spray, une cire, encore préférentiellement il s'agit d'une crème, d'un sérum ou d'une lotion. Il peut également s'agir d'une poudre, notamment de maquillage, un fond de teint de stick, de compositions pour les soins de la barbe, après rasage et/ou épilation. Selon un mode avantageux la composition cosmétique selon l'invention est au moins légèrement gélifiée et/ou comprend une phase huileuse, préférentiellement est de type composition huileuse ou émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou lotion.

[0144] Les compositions selon l'invention peuvent contenir tout solvant approprié et/ou tout véhicule approprié et/ou tout excipient approprié, éventuellement en combinaison avec d'autres composés d'intérêts.

[0145] De ce fait, pour ces compositions, l'excipient contient par exemple au moins un composé choisi parmi le groupe consistant en les conservateurs, les émollients, les émulsifiants, les tensioactifs, les hydratants, les épaississants, les conditionneurs, les agents matifiants, les stabilisants, les antioxydants, les agents de texture, les agents de brillance, les agents filmogènes, les solubilisants, les pigments, les colorants, les parfums et les filtres solaires. Ces excipients sont de préférence choisis parmi le groupe consistant en les acides aminés et leurs dérivés, les polyglycérols, les esters, les polymères et dérivés de cellulose, les dérivés de Lanoline, les phospholipides, les lactoferrines, les lactoperoxidases, les stabilisants à base de sucrose, les vitamines E et ses dérivés, les cires naturelles et synthétiques, les huiles végétales, les triglycérides, les insaponifiables, des phytostérols, les esters végétaux, les silicones et ses dérivés, les

hydrolysats de protéines, l'huile de Jojoba et ses dérivés, les esters lipo/hydrosolubles, les bétaines, les aminoxides, les extraits de plantes les esters de Saccharose, les dioxydes de Titane, les glycines, et les parabens, et encore de préférence parmi le groupe consistant en le butylène glycol, le stéareth-2, le stéareth-21, le glycol-15 stéaryl éther, le cétéaryl alcool, le phénoxyéthanol, le méthylparaben, l'éthylparaben, le propylparaben, le butylparaben, le butylène glycol, les tocophérols naturels, la glycérine, le dihydroxycetyl sodium phosphate, l'isopropyl hydroxycétyl éther, le glycol stéarate, le triisononanoïn, l'octyl cocoate, le polyacrylamide, l'isoparaffine, le laureth-7, un carbomer, le propylène glycol, le glycérol, le bisabolol, une diméthicone, l'hydroxyde de sodium, le PEG 30-dipolyhydroxystérate, les caprique/caprylique triglycérides, le cétéaryl octanoate, le dibutyl adipate, l'huile de pépin de raisin, l'huile de jojoba, le sulfate de magnésium, l'EDTA, une cyclométhicone, la gomme de xanthane, l'acide citrique, le lauryl sulfate de sodium, les cires et les huiles minérales, l'isostéaryl isostéarate, le dipélargonate de propylène glycol, l'isostéarate de propylène glycol, le PEG 8, Beeswax, les glycérides d'huile de palme hydrogénée, les glycérides d'huile de palme hydrogénée, l'huile de lanoline, l'huile de sésame, le cétyl lactate, le lanoline alcool, l'huile de ricin, le dioxyde de titane, le lactose, le saccharose, le polyéthylène basse densité, une solution isotonique salée.

[0146] De nombreux ingrédients cosmétiquement actifs sont connus par l'homme du métier pour améliorer l'aspect de la peau. L'homme du métier sait formuler les compositions cosmétiques ou dermatologiques pour obtenir les meilleurs effets. D'autre part les composés décrits dans la présente invention peuvent avoir un effet de synergie lorsqu'ils sont combinés les uns aux autres. Ces combinaisons sont également couvertes par la présente invention. Le CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, Second Edition (1992) décrit différents ingrédients cosmétiques et pharmaceutiques utilisés couramment dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique, qui sont en particulier adaptés à une utilisation topique. Des exemples de ces classes d'ingrédients comprennent, sans en être limité les composés suivants: abrasif, absorbants, composé à but esthétique tel que les parfums, les pigments, les colorants, les huiles essentielles, les astringents, les agents anti-acné, les agents anti-floculants, les agents antimousse, les agents antimicrobiens (par exemple: iodopropyl butylcarbamate), les antioxydants, les liants, les additives biologiques, les agents tampon, les agents gonflants, les agents chélatants, les additifs, les agents biocides, les dénaturants, les épaississants, et les vitamines, et les dérivés ou équivalents de ceux-ci, les matériaux formant des films, les polymères, les agents opacifiants, les ajusteurs de pH, les agents réducteurs, les agents dépigmentants ou éclaircissants (par exemple : hydroquinone, acide kojique, acide ascorbique, magnésium ascorbyl phosphate, ascorbyl glucosamine), les agents de conditionnement (par exemple : les humectants).

[0147] De manière particulièrement avantageuse, les sphères selon l'invention peuvent être utilisées, éventuellement dans une composition cosmétique ou pharmaceutique, préférentiellement dermatologique, comme seul agent améliorant l'aspect, en particulier les manifestations inesthétique et/ou le confort de la peau, des annexes et/ou des muqueuses, ou en combinaison avec d'autres agents actifs ayant les mêmes propriétés ou des propriétés complémentaires et classiques dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple ceux choisis parmi :

- les agent hydratants : un ou plusieurs agents favorisant l'hydratation tels qu'un polysaccharide extrait de graines de *Cassia angustifolia* commercialisée sous le nom de Hyalurosmooth™ par la demanderesse, ou un agent choisi parmi une des combinaisons contenant du pullulan, du hyaluronate de sodium et de l'alginate de sodium commercialisé sous le nom de PatchH2O™ par la demanderesse ou encore un ou plusieurs des composés du facteur naturel d'hydratation (Natural Moisturizing Factor) ou un extrait naturel de miel commercialisé par la demanderesse sous le nom de Melhydran™ et/ou un composé de la famille des glucosyl glycérides, en particulier l'hexosyl glycéride, un extrait de péricarpe de Litchi chinensis sous le nom Litchiderm™ par la demanderesse;

- un agent stimulant la synthèse de fibronectine, en particulier un extrait de maïs, un tel extrait étant notamment commercialisé par la demanderesse sous le nom Deliner™ ;

- un agent de protection du facteur de croissance des fibroblastes (FGF2) de la matrice extracellulaire contre sa dégradation et/ou sa dénaturation, notamment un extrait d'*Hibiscus Abelmoscus* tel que décrit dans la demande de brevet au nom de la demanderesse déposée sous le numéro FR0654316 et/ou un agent de stimulation de croissance des fibroblastes par exemple un extrait de soja fermenté contenant des peptides, connu sous le nom de Phytokine™ commercialisé par la demanderesse et également décrit dans la demande de brevet EP1119344 B1 (Laboratoires Expanscience), et préférentiellement une combinaison de ces deux extraits ;

- un agent stimulant la synthèse de laminine, en particulier un extrait de malt modifié par biotechnologie, un tel extrait étant notamment commercialisé par la demanderesse sous le nom Basaline™ ; et un agent stimulant de la synthèse des lipides comme un extrait de pomme de terre (*solanum tuberosum*) modifié par biotechnologie commercialisé par la demanderesse sous le nom Lipidessence™;

- un agent stimulant l'expression et/ou l'activité de la Hyaluronane synthase 2 (HAS2) tel que les extraits végétaux décrits dans la demande de brevet FR2 893 252 A1 et en particulier un extrait aqueux de Galanga (*Alpinia galanga*) commercialisé sous le nom Hyalufix™ par la demanderesse ;

- un agent stimulant la synthèse de lysyl oxydase like (LOXL) tel que ceux décrits

dans la demande de brevet FR2855968, et en particulier un extrait d'aneth commercialisé sous le nom Lys'lastine™ par la demanderesse ;

- un ou plusieurs agents anti-pollution tels qu'un extrait de feuilles d'*Argania spinosa* commercialisé sous le nom d'Arganyl™ par la demanderesse ou un extrait de graines de *Moringa oleifera* commercialisé sous le nom de Purisoft™ par la demanderesse ou encore un extrait de racine d'*Eperua falcata* commercialisé sous le nom de Eperuline™ par la demanderesse ;

- un agent stimulant la synthèse d'ATP intracellulaire, notamment un extrait d'algue *Laminaria digitata* ;

- un agent à action globale anti-âge, notamment antitaches pigmentaires en particulier la niacinamide ou vitamine B3;

- un agent antibactérien et/ou de régulation du sébum, et/ou absorbeur de sébum tels que les rétinoïdes, la sarcosine, les sels de zinc en particulier le gluconate de zinc, salicylate de zinc, acide azélaïque, et/ou leurs dérivés et mélanges, un extrait d'*Orthosiphon stamineus* commercialisé sous le nom de MAT XS™ Bright par la demanderesse, un extrait de *Bixa Orellana* commercialisé sous le nom de Bix'Activ™ par la demanderesse, les extraits antibactériens décrits dans la demande de brevet FR2863893, et en particulier un extrait de Boldo notamment celui commercialisé sous le nom Betapur™ par la demanderesse, ou du talc, et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0148] Selon un mode préférentiel de l'invention, les sphères sont formulées avec une base de maquillage classiquement dénommée « primer », pouvant contenir des pigments et/ou du mica.

[0149] Selon un mode alternatif de l'invention, les sphères sont formulées dans une composition cosmétique en combinaison avec un ingrédient actif cosmétique tel que précédemment listés, préférentiellement choisis parmi les agents modifiants la couleur de la peau et/ou la radiance de la peau telle que agents blanchissants, les agents anti-âges, notamment ceux agissant sur le vieillissement photo-induit, hydratants, anti-pollution, notamment antioxydant, apaisant, régulateurs et/ou absorbeurs de sébum, matifiant, prébiotique, actif cosmétique agissant sur les imperfections de la surface et/ou du relief et/ou de la couleur de la peau, antibactérien, et/ou agent pour les peaux sensibles.

[0150] De manière encore préférentielle, les sphères selon l'invention sont dans une composition cosmétique contenant au moins un ingrédient choisi parmi les pigments de maquillage, le mica, un agent hydratant, un agent anti-âge et /ou un agent agissant sur les imperfections de relief, de couleur et/ou de surface de la peau et/ou leurs mélanges, encore préférentiellement un agent hydratant et/ou un agent anti-âge.

[0151] De façon avantageuse la composition cosmétique selon l'invention contient au moins un excipient cosmétique et/ou un pigment et/ou colorant cosmétique et/ou un filtre UV

et/ou un ingrédient actif cosmétique, préférentiellement choisi parmi les agents modifiants la couleur de la peau et/ou la radiance de la peau telle que agents blanchissants, les agents anti-âges, notamment ceux agissant sur le vieillissement photo-induit, hydratants, anti-pollution, notamment antioxydant, apaisant, régulateurs et/ou absorbeurs de sébum, matifiant, prébiotique, actif cosmétique agissant sur les imperfections de la surface et/ou du relief et/ou de la couleur de la peau, antibactérien, et/ou agent pour les peaux sensibles.

[0152] L'utilisation des sphères poreuses selon la présente invention, est particulièrement avantageuse en ce qu'elle permet une action immédiatement efficace et durable sur tout type de peaux incluant cuir chevelu, sur les annexes cutanées, préférentiellement les cheveux et sur les muqueuses en particulier les peaux présentant des manifestations inesthétiques ou des signes d'inconfort.

[0153] De manière préférentielle, les sphères poreuses selon l'invention, préférentiellement sous la forme d'une composition cosmétique selon l'invention sont appliquées sur au moins une zone du corps où il y a des manifestations inesthétiques et/ou inconfortables, cette ou ces zones étant préférentiellement une surface du corps choisie parmi la peau du visage, incluant le front, les joues, le nez, les tempes, la zone dite « en T » (front, nez et menton), sous les yeux, la zone péri orbitale, en particulier les cernes, du menton, du cuir chevelu, du cou, du dos, des épaules, des bras, des avant-bras, du thorax, des mains, les cheveux, la barbe, les cils, les sourcils, du buste, en particulier le décolleté, le ventre et/ou les aisselles, des jambes, des pieds, , les mains, le cou, des cuisses, des hanches, des fesses, de la taille, du torse, le contour des lèvres , les cheveux, les cheveux et/ou la muqueuse oculaire, labiale et/ou buccale, préférentiellement la peau du visage, des mains, du décolleté.

[0154] La présente invention a ainsi également pour objet un procédé de soin cosmétique pour améliorer l'aspect et/ou le confort de la peau, des annexes cutanées, notamment les cheveux, et/ou des muqueuses, comprenant l'application par voie topique sur au moins une zone de peau et/ou de muqueuses et/ou d'annexes cutanées, notamment les cheveux, des sphères poreuses selon l'invention, préférentiellement sur au moins une surface choisie parmi une surface du corps choisie parmi la peau du visage, incluant le front, les joues, le nez, les tempes, la zone dite « en T » (front, nez et menton), sous les yeux, la zone péri orbitale, en particulier les cernes, du menton, du cuir chevelu, du cou, du dos, des épaules, des bras, des avant-bras, du thorax, des mains, les cheveux, la barbe, les cils, les sourcils, du buste, en particulier le décolleté, le ventre et/ou les aisselles, des jambes, des pieds, , les mains, le cou, des cuisses, des hanches, des fesses, de la taille, du torse, le contour des lèvres , les cheveux, les cheveux et/ou la muqueuse oculaire, labiale et/ou buccale, préférentiellement la peau du visage, des mains, du décolleté.

- [0155] Les sphères selon l'invention conviennent particulièrement pour leurs utilisations sur tout type de peau, muqueuses et/ou annexes, notamment Caucasienne, Asiatique, africaine ainsi que sur toute nature de peau, notamment peau sensible, peau à tendance atopique, peau grasse. Elles sont particulièrement adaptées pour masquer les premières manifestations inesthétiques du vieillissement, notamment les premières rides d'expression et/ou pour les peaux matures, c'est-à-dire les hommes ou les femmes ayant au moins 50 ans, en particulier les femmes ménopausées.
- [0156] Les compositions cosmétiques selon l'invention sont préférentiellement de type sans rinçage.
- [0157] De manière avantageuse, les sphères poreuses selon l'invention, préférentiellement sous la forme d'une composition destinée à une application topique, préférentiellement cosmétique selon l'invention, sont utilisées en application topique régulière et préférentiellement au moins une fois par jour, avantageusement deux fois par jour. De manière préférentielle, la composition cosmétique est appliquée sur la peau.
- [0158] Les sphères peuvent être utilisées en poudre mais aussi sous la forme d'un ingrédient cosmétique formulé sous forme liquide. Pour leur formulation comme ingrédient cosmétique, les sphères sont alors préférentiellement mises en suspension dans la glycérine et/ou dans un autre solvant, notamment polaire tel que l'eau, les alcools, notamment le propanediol, les glycols notamment le butylène glycol, le propylène glycol, les polyols ou un mélange de ceux-ci, préférentiellement un mélange hydroglycolique, encore préférentiellement contenant un glycol choisi parmi le butylène glycol, le propylène glycol, le caprylyl glycol, l'hexylène glycol et leurs mélanges. De manière particulièrement avantageuse, les sphères selon l'invention sont mises en suspension dans une solution aqueuse contenant de la glycérine, de l'hexylène glycol, du caprylyl glycol ou un de leur mélange.
- [0159] De manière avantageuse, l'invention a également pour objet une méthode de traitement cosmétique pour améliorer l'aspect et/ou le confort de la peau, des annexes cutanées, notamment les cheveux, et/ou des muqueuses, d'un individu qui en a besoin/ qui le souhaite comprenant les étapes :
- L'identification sur l'individu d'une zone de peau et/ou de muqueuses et/ou d'annexes cutanées, dont l'aspect et/ou le confort doit être amélioré et/ou présentant des manifestations inesthétiques à cacher, et
 - L'application topique sur cette zone de peau et/ou de muqueuses et/ou d'annexes cutanées d'une composition cosmétique contenant les sphères selon l'invention en une quantité efficace pour améliorer l'aspect et/ou le confort de cette zone de peau et/ou de muqueuses et/ou d'annexes cutanées, préférentiellement des cheveux, à savoir avantageusement en une teneur en sphères comprises entre 1×10^{-3} à 100% en poids, et avantageusement allant de 1×10^{-2} à 95%, de préférence allant de 0,01% à 80%, encore préfé-

rentiellement de 0,05% jusqu'à 50%, préférentiellement de 0,1% jusqu'à 30%, préférentiellement jusqu'à 20% encore préférentiellement jusqu'à 10%, et encore préférentiellement de 0,5% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0160] Les sphères selon l'invention peuvent également être utilisées pour améliorer le confort de la peau, des muqueuses et/ou des annexes cutanées présentant une pathologie.

[0161] La peau, les muqueuses et/ou les annexes cutanées sont préférentiellement altérées, en particulier dans le cadre d'une pathologie choisie dans le groupe constitué par les peaux réactives, inflammatoires, atopiques, les peaux hyperpigmentées, hypopigmentées, hyperséborrhéiques, notamment les peaux atteintes par le vitiligo, le mélanome, la couperose, la télangiectasie, l'acné, la rosacée, l'urticaire, le psoriasis, l'herpès, l'impétigo, l'ecthyma, l'érysipèle, et/ou présentant des plaies et/ou cicatrices notamment d'acné, des boutons, des furoncles, des varices, un mélasma, des folliculites, des abcès, l'une quelconque de leurs combinaisons..

[0162] Dans un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les sphères selon l'invention se trouvent sous la forme d'une composition pharmaceutique comprenant en outre un excipient pharmaceutiquement acceptable et sont présentes dans la composition pharmaceutique en une teneur en sphères comprise entre 1×10^{-3} à 100% en poids, et avantageusement allant de 1×10^{-2} à 95%, de préférence allant de 0,01% à 80%, encore préférentiellement de 0,05% jusqu'à 50%, préférentiellement de 0,1% jusqu'à 30%, préférentiellement jusqu'à 20% encore préférentiellement jusqu'à 10%, et encore préférentiellement de 0,5% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0163] D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront clairement à l'homme de l'art suite à la lecture de la description explicative qui fait référence à des exemples qui sont donnés seulement à titre d'illustration et qui ne sauraient en aucune façon limiter la portée de l'invention.

[0164] Les exemples font partie intégrante de la présente invention et toute caractéristique apparaissant nouvelle par rapport à un état de la technique antérieure quelconque à partir de la description prise dans son ensemble, incluant les exemples, fait partie intégrante de l'invention dans sa fonction et dans sa généralité. Ainsi, chaque exemple a une portée générale. D'autre part, dans les exemples, tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf indication contraire, la température est exprimée en degré Celsius sauf indication contraire, et la pression est la pression atmosphérique, sauf indication contraire.

Brève description des dessins

[0165] [Fig.1A-1B] La figure 1A représente une vue en coupe transversale d'une sphère selon l'invention à porosité fermée et la figure 1B une vue d'une sphère poreuse de

l'art antérieur, en particulier selon les demandes WO2020/183108 et WO2020/182936.

[0166] [Fig.2] La [Fig.2] montre une image SEM d'une sphère poreuse selon l'invention obtenue selon l'exemple 1 (image du dessus) ainsi qu'une coupe transversale de cette sphère (image du dessous).

[0167] [Fig.3] La [Fig.3] montre une image SEM d'une sphère poreuse selon l'invention obtenue selon l'exemple 2 (image du dessus) ainsi qu'une coupe transversale de cette sphère (image du dessous).

[0168] [Fig.4] La [Fig.4] montre une image SEM d'une sphère poreuse selon l'invention obtenue selon l'exemple 7.

EXEMPLES

[0169] **Exemple 1 : Sphères de silice poreuses à porosité fermée selon l'invention**

[0170] Une dispersion aqueuse de nanoparticules de poly(méth)acrylate chargées positivement de diamètre D_{50} de 210nm mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DLS -dynamic light scattering) a été diluée à 1 % (p/p) avec de l'eau deionisée et 3 % (p/p) de nanoparticules de silice chargées négativement ayant un diamètre D_{50} de 7nm mesurée par SEM ont été ajoutées. Le mélange a été soumis aux ultrasons pendant 30 secondes de façon à empêcher l'agglomération. La dispersion chargées de nanoparticules et la phase huileuse (phase huileuse continue contenant 2 % (p/p) de tensioactif polyéthylène-glycol-co-perfluoro polyester dans de l'huile fluorée) ont été chacune injectée dans un dispositif microfluidique ayant une jonction permettant d'obtenir une taille de gouttelette de 50 μm via des seringues associées à des pompes. L'ensemble est laissé à l'équilibre jusqu'à ce que les gouttelettes monodispersées soient produites. Celles-ci sont alors collectées dans un réservoir.

[0171] Les gouttelettes collectées sont alors séchées dans un four à 50°C pendant 4heures pour fournir de sphères sèches (poudre sèche). Ces sphères sont alors calcinées en les plaçant sur une plaque de silicone, et en les chauffant de la température ambiante à 500°C durant une période de 4 heures, puis en maintenant la température à 500°C pendant 2 heures. Les sphères sont mises à refroidir à température ambiante pendant 4 heures. Les sphères d'oxyde de silice monodispersées poreuses à porosité fermée ainsi obtenues ont un diamètre moyen de 15 microns mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) et une porosité moyenne mesurée par porosimétrie au mercure de 0,55.

[0172] Une image SEM d'une des sphères obtenues (image du dessus) ainsi que sa coupe transversale (image du dessous) est présentée sur la [Fig.2]. La coupe transversale montre bien l'intérieur de la structure de la sphère comprenant un réseau de pores fermés relativement monodisperse et ordonné.

[0173] Selon un mode alternatif, l'exemple 1 peut être répété en effectuant l'étape de séchage par irradiation aux microondes, par séchage sous vide et/ou en présence d'un

agent de déshydratation.

[0174] **Exemple 2 : Sphères de silice poreuses à porosité fermée selon l'invention obtenues par atomisation**

[0175] Une suspension aqueuse de nanoparticules sphériques chargées positivement de copolymère de méthyl méthacrylate et de chlorure de 2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ayant un diamètre D_{50} mesuré par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de 210 nm et de nanoparticules de silice chargées négativement (diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 7 nm) a été préparée. La suspension aqueuse contient une teneur de 2,25% en poids de nanoparticules de copolymère et une teneur de 0,75 % en poids de nanoparticules de silice, par rapport au poids total de la suspension (ratio en poids nanoparticules de copolymère : nanoparticules de silice = 3:1).

[0176] La suspension aqueuse est séchée par atomisation sous atmosphère d'azote (température d'admission : 100°C, température de sortie : 45°C, vitesse d'alimentation : 10mL/min, pression de gaz d'atomisation 40 mm) en utilisant un atomiseur de taille laboratoire BÜCHI.

[0177] Les microsphères obtenues sont alors calcinées dans un four à moufle, afin de fritter et densifier les nanoparticules de silice et d'enlever le polymère, en les plaçant sur une plaque de silicone et en réalisant une montée en température de la température ambiante à 550°C pendant une période de 5 heures, puis en maintenant la température à 550°C pendant 2 heures, puis enfin en baissant la température de 550°C à la température ambiante pendant une période de 3 heures. Les microsphères poreuses à porosité fermées de SiO_2 monodispersées ainsi obtenues ont un diamètre moyen de 2,9 μm (avec déviation standard de 1,5 μm) mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM), un diamètre moyen de pores de 165 nm mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) et une porosité moyenne mesurée par porosimétrie au mercure de 0,55.

[0178] Une autre sphère a été obtenue ayant un diamètre moyen de 2,9 μm et diamètre moyen de pores de 210nm a été obtenu selon le même protocole en changeant simplement la teneur en nanoparticules : La suspension aqueuse utilisée contenait une teneur de 2,25% en poids de nanoparticules de copolymère et une teneur de 0,75 % en poids de nanoparticules de silice, par rapport au poids total de la suspension (ratio en poids nanoparticules de copolymère : nanoparticules de silice = 3:1) Une image SEM d'une des sphères obtenues (image du dessus) ainsi que sa coupe transversale (image du dessous) est présentée sur la [Fig.3]. La coupe transversale montre bien l'intérieur de la structure de la sphère comprenant un réseau de pores fermés relativement monodisperse et ordonné.

[0179] **Exemple 3 : Sphères de silice poreuses à porosité fermée selon l'invention**

obtenues par atomisation

- [0180] Une suspension aqueuse de nanoparticules sphériques chargées positivement de copolymère de méthyl méthacrylate et de chlorure de 2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ayant un diamètre D_{50} mesuré par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de 210 nm et de nanoparticules de silice chargées négativement (diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 7 nm) a été préparée. La suspension aqueuse contient une teneur de 7,5% en poids de nanoparticules de copolymère et une teneur de 2,5 % en poids de nanoparticules de silice, par rapport au poids total de la suspension (ratio en poids nanoparticules de copolymère : nanoparticules de silice = 3:1).
- [0181] La suspension aqueuse est séchée par atomisation sous atmosphère d'azote (température d'admission : 100°C, température de sortie : 45°C, vitesse d'alimentation : 10mL/min, pression de gaz d'atomisation 40 mm) en utilisant un atomiseur de taille laboratoire BÜCHI.
- [0182] Les microsphères obtenues sont alors calcinées dans un four à moufle, afin de fritter et densifier les nanoparticules de silice et d'enlever le polymère, en les plaçant sur une plaque de silicone et en réalisant une montée en température de la température ambiante à 550°C pendant une période de 5 heures, puis en maintenant la température à 550°C pendant 2 heures, puis enfin en baissant la température de 550°C à la température ambiante pendant une période de 3 heures. Les microsphères poreuses à porosité fermées de SiO₂ monodispersées ainsi obtenues ont un diamètre moyen de 7,6 µm (avec déviation standard de 3,5 µm) mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM), un diamètre moyen de pores de 165 nm mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) et une porosité moyenne mesurée par porosimétrie au mercure de 0,55.
- [0183] **Exemple 4 : Sphères de silice poreuses à porosité fermée selon l'invention contenant du noir de carbone**
- [0184] Le produit de l'Exemple 1 a été mélangé physiquement avec une dispersion aqueuse de noir de carbone ou une poudre de noir de carbone à différentes teneurs en poids. Les sphères poreuses obtenues contenaient du noir de carbone en une teneur de 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5% en poids, par rapport au poids total des particules.
- Exemple 5 : Variation des couleurs de sphères**
- [0185] Une quantité de 0,5 mg de sphères poreuses de l'Exemple 1 sont placées dans un flacon en verre clair de 20 ml ayant une surface au fond de 6 cm². La couleur bleue est observée à l'œil nu.
- [0186] Un échantillon de sphères poreuses est préparé selon l'exemple 1 à l'exception du rapport pondéral du polymère/silice qui est 2/1 L'échantillon préparé présente une couleur verte observable à l'œil nu.

Exemple 6 : sphères poreuses de titane

- [0187] Une suspension aqueuse de nanoparticules sphériques chargées négativement de polystyrène ayant un diamètre D_{50} mesuré par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de 197 nm et de nanoparticules de titane chargées positivement (diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 15 nm) a été préparée. La suspension aqueuse contient une teneur de 1,8% en poids de nanoparticules de polymère et une teneur de 1,2 % en poids de nanoparticules de titane, par rapport au poids total de la suspension (ratio en poids nanoparticules de polymère : nanoparticules de titane = 3:2).
- [0188] La suspension aqueuse est séchée par atomisation sous atmosphère d'azote (température d'admission : 100°C, température de sortie : 45°C, vitesse d'alimentation : 10mL/min, pression de gaz d'atomisation 55 mm) en utilisant un atomiseur de taille laboratoire BÜCHI.
- [0189] Les microsphères obtenues sont alors calcinées dans un four à moufle, afin de fritter et densifier les nanoparticules de titane et d'enlever le polymère, en les plaçant sur une plaque de silicone et en réalisant une montée en température de la température ambiante à 300°C pendant une période de 4 heures, puis en maintenant la température à 300°C pendant 6 heures, puis en réalisant une montée en température à 550°C pendant une période de 2 heures, puis en maintenant la température à 550°C pendant 2 heures, puis enfin en baissant la température de 550°C à la température ambiante pendant une période de 4 heures. Les microsphères poreuses à porosité fermées de TiO_2 ainsi obtenues ont un diamètre moyen de 2,8 μm mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) avec une déviation standard de 1.5 μm , un diamètre moyen de pores 142 nm avec une déviation standard de 15nm mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) et une porosité moyenne mesurée par porosimétrie au mercure de 0,55.
- [0190] **Exemple 7 : Sphères de silice poreuses à porosité fermée selon l'invention obtenues par procédé sol-gel**
- [0191] Une suspension aqueuse de nanoparticules sphériques chargées positivement de copolymère de méthyl méthacrylate et de chlorure de 2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ayant un diamètre D_{50} mesuré mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de 254 nm et du précurseur de silice tétraméthyl orthosilicate (TMOS) a été mélangée à un pH dans la gamme 2-5. La suspension aqueuse contient une teneur de 1,8% en poids de nanoparticules de copolymère et une teneur de 3,6 % en poids de TMOS, par rapport au poids total de la suspension (ratio en poids nanoparticules de copolymère : TMOS = 1:3).
- [0192] La suspension aqueuse est séchée par atomisation sous atmosphère d'azote (température d'admission : 100°C, température de sortie : 45°C, vitesse

d'alimentation : 10mL/min, pression de gaz d'atomisation 40 mm) en utilisant un atomiseur de taille laboratoire BÜCHI.

[0193] Les microsphères obtenues sont alors calcinées dans un four à moufle, afin de convertir le précurseur de silice en nanoparticules de silice, de densifier la silice et d'enlever le polymère, en les plaçant sur une plaque de silicone et en réalisant une montée en température de la température ambiante à 200°C pendant une période de 3 heures, puis en maintenant la température à 200°C pendant 2 heures, puis en réalisant une montée en température à 550°C pendant une période de 2 heures, puis en maintenant la température à 550°C pendant 2 heures, puis enfin en baissant la température de 550°C à la température ambiante pendant une période de 3 heures. Les microsphères poreuses à porosité fermées de SiO₂ ainsi obtenues ont un diamètre moyen de 3 µm avec une déviation standard de 1,7 µm mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM), un diamètre moyen de pores de 212 nm avec une déviation standard de 15nm mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) et une porosité moyenne mesurée par porosimétrie au mercure comprise entre 0,5 à ,065.

[0194] Une image SEM d'une des sphères obtenues est présentée sur la [Fig.4].

[0195] **Exemple 8 : Sphères de silice poreuses à porosité fermée selon l'invention avec des pores de tailles désordonnées**

[0196] Une suspension aqueuse de nanoparticules sphériques chargées positivement de copolymère de méthyl méthacrylate et de chlorure de 2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium de deux tailles différentes (diamètre D₅₀ mesuré par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de 254 nm et de 142 nm) et de nanoparticules de silice chargées négativement (diamètre D₅₀ mesuré par mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de 7 nm) a été préparée. La suspension aqueuse contient une teneur de 1,8% en poids au total de nanoparticules de copolymère (0,9% de chaque taille) et une teneur de 0,6 % en poids de nanoparticules de silice, par rapport au poids total de la suspension (ratio en poids nanoparticules de copolymère : nanoparticules de silice = 3:1).

[0197] La suspension aqueuse est séchée par atomisation sous atmosphère d'azote (température d'admission : 100°C, température de sortie : 45°C, vitesse d'alimentation : 10mL/min, pression de gaz d'atomisation 40 mm) en utilisant un atomiseur de taille laboratoire BÜCHI.

[0198] Les microsphères obtenues sont alors calcinées dans un four à moufle, afin de fritter et densifier les nanoparticules de silice et d'enlever le polymère, en les plaçant sur une plaque de silicone et en réalisant une montée en température de la température ambiante à 550°C pendant une période de 6 heures, puis en maintenant la température à 550°C pendant 2 heures, puis enfin en baissant la température de 550°C à la température ambiante pendant une période de 4 heures. Les microsphères poreuses à

porosité fermées de SiO₂ ainsi obtenues ont un diamètre moyen de 2 µm mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM). Elles ont une distribution bimodale de diamètre moyen de pores estimé à 165nm.

[0199] Une quantité de 0,5 mg de sphères poreuses ainsi obtenues sont placées dans un flacon en verre clair de 20 ml ayant une surface au fond de 6 cm². La couleur bleue ne dépendant pas de l'angle est observée à l'œil nu.

[0200] **Exemple 9 : évaluation de l'amélioration de la propriété « soft focus » par une composition cosmétique selon l'invention**

[0201] Les sphères obtenues selon l'exemple 3 de diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 7,6 µm, de diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 165 nm et de porosité 0,55 (Ex 3) ont été incorporées dans la formulation à base huileuse indiquée dans l'exemple 10 ci-dessous en une teneur de 1,5% en poids par rapport au poids total de la formulation.

[0202] Les sphères obtenues selon l'exemple 2 de diamètre moyen D₅₀ mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 2,9 µm, de diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 165 nm et de porosité 0,55 (Ex 2) ont été incorporées dans la formulation à base huileuse indiquée dans l'exemple 10 ci-dessous en une teneur de 1% en poids par rapport au poids total de la formulation.

[0203] Les propriétés optiques de transmittance et de diffusion (haze) de ces formulations ont été mesurées et comparées avec celles mesurées pour des sphères poreuses décrites dans la demande WO2020183108 (porosité ouverte) :

- sphères de diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 6,7 µm, de diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 153 nm et de porosité 0,55 (Ex Comp 3) incorporées dans la formulation à base huileuse indiquée dans l'exemple 10 ci-dessous en une teneur de 1,5% en poids par rapport au poids total de la formulation.

- sphères de diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 2,6 µm, de diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de 153 nm et de porosité 0,55 (Ex Comp 2) incorporées dans la formulation à base huileuse indiquée dans l'exemple 10 ci-dessous en une teneur de 1% en poids par rapport au poids total de la formulation, sous forte agitation.

[0204] Les mesures ont été réalisées après avoir mis 3 ml de formulation sur une plaque de verre (3 échantillons par formulation) et laissé sécher pendant au moins 1 heure. Les mesures de la transmittance totale et de la diffusion (Haze) ont été réalisées par l'appareil BYK-Gardner haze-gard (BYK-Gardner GmbH Allemagne).

[0205] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0206] [Tableaux1]

Echantillon testé	valeur de diffusion (« haze »)	transmittance totale
Ex 3	$95,4 \pm 0,3$	$92,9 \pm 0,2$
Ex Comp 3	$85,5 \pm 2,4$	$91,3 \pm 0,2$
Ex 2	$75,9 \pm 0,6$	$90,2 \pm 0,1$
Ex Comp 2	$56,2 \pm 4,1$	$90,1 \pm 0,1$

[0207] Les sphères selon l'invention présentent une valeur de transmittance totale et de flou ou diffusion (« haze ») plus élevée que celles de l'art antérieur, permettant ainsi d'améliorer leur propriété de floutage/masquage/flou artistique (« soft focus »). En effet les particules ayant un effet « soft focus » doivent montrer des propriétés de :

- transmittance totale élevée pour donner une apparence naturelle et
- une diffusion (« haze ») à son maximum pour former une distribution de lumière translucide et uniforme.

[0208] **Exemple 10 : formulation à base huileuse utilisée dans l'exemple 8**

[0209] Il s'agit d'une émulsion. Sa composition est indiquée dans le tableau 2 ci-dessous.

[0210] [Tableaux2]

Dénomination	Quantité (% en poids total)
Phase A	
Glyceryl Stearate, Ceteareth-20, Ceteareth-12, Cetearyl Alcohol, Cetyl Palmitate	5,00
Behenyl Alcohol	2,00
Ethylhexyl Palmitate	5,00
Hexyldecanol / Hexyldecyl Laurate	3,00
Dicaprylyl Ether	3,00
Diméthicone	1,00
Phase B	
Eau osmosée	Qsp100
Propylene Glycol, Phenoxyethanol, Chlorphenesin, Methylparaben	2,50
Glycerin	3,00
Sodium Stearoyl Glutamate	0,40
Phase C	
gomme de Xanthane	0,20
Sodium Polyacrylate	0,80

[0211] L'émulsion est préparée par les méthodes usuelles dans le domaine bien connu de l'homme du métier, en chauffant séparément les phases A et B à 75-80°C sous agitation. La phase C est ajoutée dans la phase A sous agitation et lorsque les phases sont homogènes, la phase B est ajoutée dans la phase AC en agitant jusqu'à parfaite dispersion. Le mélange est laissé à refroidir sous agitation douce à température ambiante et les composés des phases additionnelles sont ajoutés, les uns après les autres. L'ensemble est homogénéisé pendant 2 min. Le pH est ajusté à 5,2.

[0212] **Exemple 10 : compositions cosmétiques selon l'invention**

[0213] Les sphères poreuses utilisées sont celles obtenues dans les exemples 1 à 7 sous forme de poudre.

[0214] Exemple 10a) : Emulsion fluide pour le visage

[0215] [Tableaux3]

Phase	Dénomination	Quantité (% en poids total)
A	Eau	77,05
A	Glycérine	2,00
A	Conservateur	1,00
B	Carbomère (Rhéocare™)	0,20
C	Lauryl de glucoside, polyglyceryl-2, dipolyhydroxystearate, glycérine, alcool cétéaryl (Eumulgin™ VL 75)	2,00
C	cétéaryl alcool	1,00
C	Cocoglycérides	3,00
C	Stéarate d'éthylhexyl	3,00
C	Carbonate de dicaprylyl	4,00
D	Polyacrylate de sodium, carbonate de dicaprylyl, caprate de polyglycéryl-3 (Cosmedia™ Ace),	1,00
E	Colorant CI 17200	0,10
E	Pigments : mica, dioxyde de titane, silice (Flamenco™ summit magenta M80H)	2,00
F	Sphères selon l'invention	3,00
F	Parfum	0,65

[0216] L'émulsion est préparée par les méthodes usuelles dans le domaine bien connu de l'homme du métier, en introduisant la phase B dans la phase A et en agitant jusqu'à parfaite dispersion. Le mélange est chauffé à 75-80°C de même que la phase C séparément. Puis la phase C est ajoutée au mélange sous agitation. Le mélange est laissé à refroidir sous agitation douce à température ambiante et les composés des phases E et F sont ajoutés, les uns après les autres. L'ensemble est homogénéisé pendant 2 min. Le pH est ajusté à 5,2.

[0217] Exemple 10b) : Crème pour le visage

[0218] [Tableaux4]

Phase	Dénomination	Quantité (% en poids total)
A	Polystéarate sucrose, palmitate cétyl	3,00
A	Distéarate pentaérythrityl	1,00
A	Triglycérile Caprylic/capric	3,00
A	Coco-caprylate/caprata	3,00
A	Carbonate de Dicaprylyl	3,00
A	Polyacrylate de sodium	0,70
B	eau	80,90
B	glycérine	2,00
B	Glutamate stéaroyl sodium	0,50
B	Conservateur	q.s.
C	Sphères selon l'invention	0,5
C	Eau	1,75
D	Parfum	q.s.
E	Ajusteur de pH (acide citrique)	q.s.

[0219] La crème est préparée par les méthodes usuelles dans le domaine bien connu de l'homme du métier, en mélangeant les phases A et B préalablement chauffées à 75°C, puis en ajoutant les phases C et D en mélangeant et en ajustant la composition avec la phase E à un pH de 6,2 et à la viscosité de 15 000 mPas (mesurée avec un appareil Brookfield (RVT ; 23°C, spindle TC ; 20tours par min).

[0220] Exemple 10c) : shampoing

[0221] [Tableaux5]

Phase	Dénomination	Quantité (% en poids total)
A	Eau	60,3
A	Gomme xanthane	1,2
B	Décyl glucoside	14
B	Dicaprylyl éther, décyl glucoside, oléate de glycéryle	5
B	Sodium cocoyle glutamate	12
B	Coco-glucoside, oléate de glycéryle	2
B	Glycérine	3
B	Conservateur	q.s.
C	Ajusteur de pH (acide citrique)	q.s.
D	Parfum	0,5
D	Sphères selon l'invention	0,01-10

[0222] Le shampoing est préparé par les méthodes usuelles dans le domaine bien connu de l'homme du métier, en mélangeant les 4 phases et en ajustant la composition à un pH de 5,2 et à la viscosité de 2200 mPas (mesurée avec un appareil Brookfield (RVT ; 23°C, spindle 5 ; 50tours par min).

Revendications

- [Revendication 1] Utilisation cosmétique non thérapeutique de sphères poreuses à porosité fermée comprenant un oxyde métallique pour améliorer l'aspect et/ou le confort de la peau, des annexes cutanées, notamment les cheveux, et/ou des muqueuses, caractérisée en ce que les sphères ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1 μm à 100 μm et un diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 50nm à 800 nm et en ce qu'au moins 90% en volume des pores des sphères sont des pores fermés.
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins 95% en volume des pores sont des pores fermés.
- [Revendication 3] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les sphères ont une porosité moyenne allant de $>0,10$ à $0,80$ et/ou un diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 50nm à 500 nm.
- [Revendication 4] Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sphères ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1 μm à 100 μm et une porosité moyenne allant de $>0,10$ à $0,80$ et un diamètre moyen de pores mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 50nm à 500nm.
- [Revendication 5] Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde métallique est l'oxyde de silicium, de titane, d'aluminium, de zirconium, de cérium, de fer, oxyde de zinc, oxyde d'indium, oxyde d'étain, oxyde de chrome, oxyde métallique mixte et leurs combinaisons.
- [Revendication 6] Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par SiO_2 , TiO_2 , ZnO et leurs mélanges, avantageusement il s'agit de SiO_2 .
- [Revendication 7] Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sphères poreuses comprennent de 60% en poids à 99,9% en poids d'oxyde métallique et de 0,1% en poids à 40% en poids d'agents absorbants de lumière, en poids total des sphères, avantageusement de 0,1% en poids à 40% en poids de noir de carbone.
- [Revendication 8] Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce

que les sphères ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 1 μm à 75 μm et une porosité moyenne allant de 0,45 à 0,70.

- [Revendication 9] Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les sphères ont un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) allant de 2,5 μm à 8 μm , une porosité moyenne allant de 0,45 à 0,70 et un diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage (SEM) de pores allant de 100 nm à 200 nm.
- [Revendication 10] Utilisation selon l'une des revendications précédentes pour réduire la visibilité des manifestations inesthétiques de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses, en particulier les irrégularités du relief et/ou de la texture de la peau, des muqueuses et/ou des annexes cutanées, et/ou les irrégularités de la couleur de la peau et/ou des muqueuses.
- [Revendication 11] Utilisation selon l'un des revendications précédentes dans laquelle les sphères sont présentes dans une composition cosmétique, à une concentration allant de 1×10^{-3} à 100% en poids, préférentiellement de 0,5% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 12] Utilisation selon la revendication précédente pour améliorer en outre les propriétés organoleptiques de la composition cosmétique.
- [Revendication 13] Procédé de soin cosmétique non thérapeutique pour améliorer l'aspect et/ou le confort de la peau, des annexes cutanées, notamment les cheveux, et/ou des muqueuses, comprenant l'application par voie topique sur au moins une zone de peau et/ou d'annexes cutanées et/ou de muqueuses de sphères poreuses à porosité fermée comprenant un oxyde métallique telles que décrites dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 et/ou d'une composition cosmétique les comprenant.
- [Revendication 14] Procédé de soin cosmétique selon la revendication 13, pour réduire la visibilité des manifestations inesthétiques de la peau, des annexes cutanées et/ou des muqueuses, en particulier les irrégularités du relief et/ou de la texture de la peau, des muqueuses et/ou des annexes cutanées, et/ou les irrégularités de la couleur de la peau et/ou des muqueuses.
- [Revendication 15] Procédé de soin cosmétique selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que au moins une zone de peau et/ou d'annexes cutanées et/ou de muqueuses est choisie parmi la peau du visage, incluant le front, les joues, le nez, les tempes, la zone dite « en T » (front, nez et menton), sous les yeux, la zone péri orbitale, en particulier les cernes, du menton, du cuir chevelu, du cou, du dos, des

épaules, des bras, des avant-bras, du thorax, des mains, les cheveux, la barbe, les cils, les sourcils, du buste, en particulier le décolleté, le ventre et/ou les aisselles, des jambes, des pieds, , les mains, le cou, des cuisses, des hanches, des fesses, de la taille, du torse, le contour des lèvres , les cheveux, les cheveux et/ou la muqueuse oculaire, labiale et/ou buccale, préférentiellement la peau du visage, des mains, du décolleté.

- [Revendication 16] Composition cosmétique ou pharmaceutique, en particulier dermatologique, caractérisée en ce qu'elle contient des sphères poreuses à porosité fermée telles que décrites dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 à une concentration allant de 1×10^{-3} à 10% en poids, préférentiellement de 0,5% à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 17] Composition cosmétique ou pharmaceutique, en particulier dermatologique, selon la revendication 16 dans laquelle les sphères ne sont pas utilisées en combinaison avec un filtre anti-UV.
- [Revendication 18] Composition cosmétique selon la revendication 16 caractérisée en ce qu'elle contient au moins un excipient cosmétique et/ou un pigment et/ou colorant cosmétique et/ou un filtre UV et/ou un ingrédient actif cosmétique, préférentiellement choisi parmi les agents modifiants la couleur de la peau et/ou la radiance de la peau telle que agents blanchissants, les agents anti-âges, notamment ceux agissant sur le vieillissement photo-induit, hydratants, anti-pollution, notamment antioxydant, apaisant, régulateurs et/ou absorbeurs de sébum, matifiant, prébiotique, actif cosmétique agissant sur les imperfections de la surface et/ou du relief et/ou de la couleur de la peau, antibactérien, et/ou agent pour les peaux sensibles.
- [Revendication 19] Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisée en ce qu'elle se trouve sous la forme d'un sérum, d'une lotion, d'une crème, d'un shampoing, d'un après-shampoing, d'une huile, d'un lait, d'une pommade, d'une pâte, d'une mousse, d'une émulsion, d'un hydrogel, d'un gel douche, d'un masque, d'une laque, d'un spray, d'une cire, d'une poudre, notamment de maquillage, ou d'un stick.
- [Revendication 20] Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisée en ce qu'elle se trouve sous la forme de composition légèrement gélifiée et/ou comprend une phase huileuse, préférentiellement elle est de type composition huileuse ou émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou lotion.

[Revendication 21] Composition pharmaceutique, en particulier dermatologique, selon la revendication 16, pour son utilisation pour améliorer le confort des peaux, annexes cutanées et/ou muqueuses présentant une pathologie, notamment se manifestant par une perte d'homogénéité et/ou une dérégulation et/ou une irrégularité de la couleur, du teint, de la sécrétion de sébum et/ou du relief, telles que des peaux hyperpigmentées, hypopigmentées, hyperséborrhéiques, réactives, inflammatoires, atopiques, notamment les peaux atteintes par le vitiligo, le mélanome, la couperose, la télangiectasie, l'acné, la rosacé l'urticaire, le psoriasis, l'herpès, l'impétigo, l'ecthyma, l'érysipèle, et/ou présentant des plaies et/ou cicatrices notamment d'acné, des boutons, des furoncles, des varices, un mélasma, des folliculites, des abcès, l'une quelconque de leurs combinaisons.

[Fig. 1A-1B]

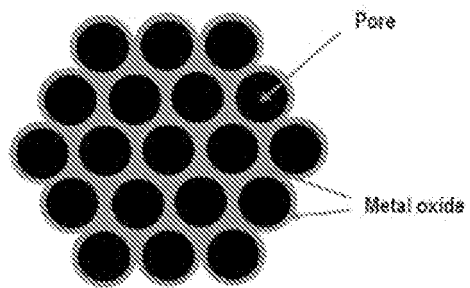


FIG. 1A

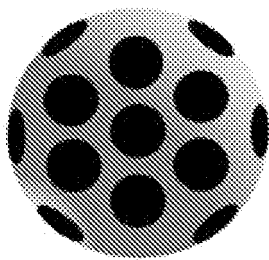
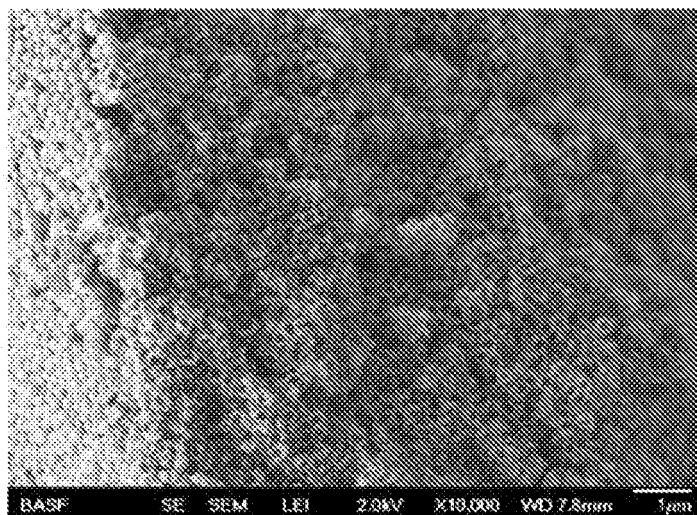
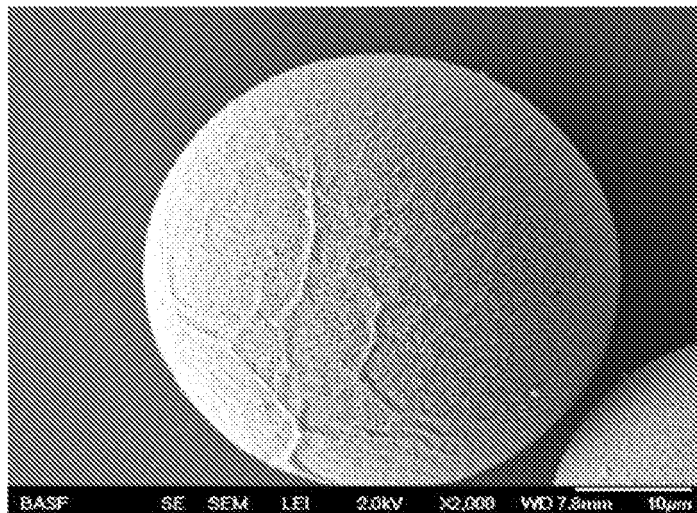
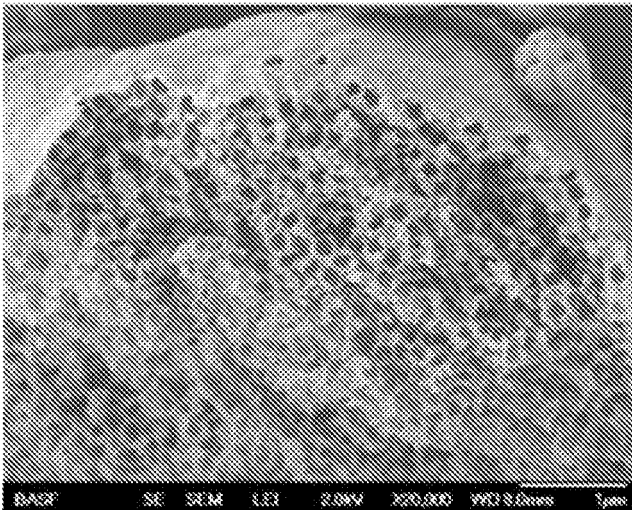
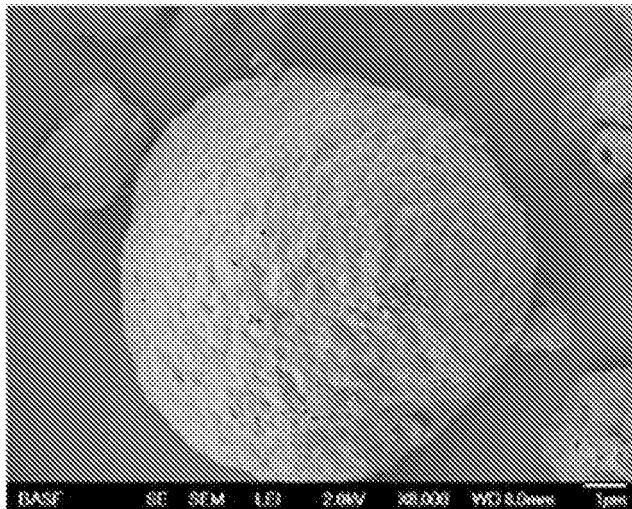


FIG. 1B

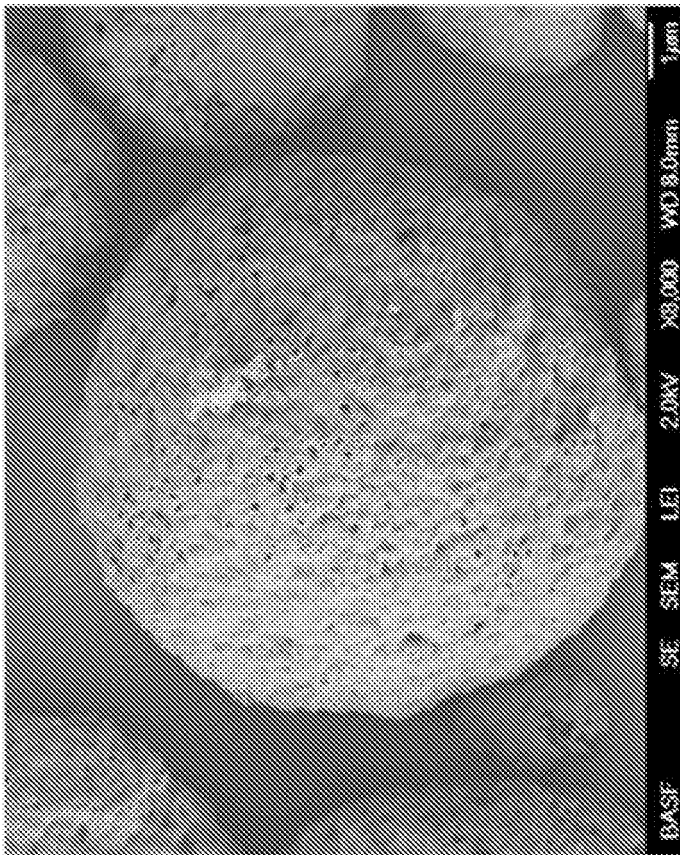
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2020/183108 A1 (BASF BEAUTY CARE
SOLUTIONS FRANCE SAS [FR])
17 septembre 2020 (2020-09-17)

WO 2020/182936 A1 (BASF SE [DE])
17 septembre 2020 (2020-09-17)

WO 2020/182951 A1 (BASF COLORS & EFFECTS
GMBH [DE]) 17 septembre 2020 (2020-09-17)

US 2016/030304 A1 (NAGAMATSU YASUKO [FR]
ET AL) 4 février 2016 (2016-02-04)

US 2016/361248 A1 (VIDAL LAURENT [FR] ET
AL) 15 décembre 2016 (2016-12-15)

EP 1 421 931 A2 (OREAL [FR])
26 mai 2004 (2004-05-26)

US 2021/317317 A1 (MATSUURA HARUHIKO [JP]
ET AL) 14 octobre 2021 (2021-10-14)

US 2016/235633 A1 (HUDELIST FLORIAN [DE]
ET AL) 18 août 2016 (2016-08-18)

US 2013/084318 A1 (GHOSH DASTIDAR SUDIPTA
[IN] ET AL) 4 avril 2013 (2013-04-04)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT