

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
09 juillet 2020 (09.07.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/141275 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/02 (2006.01) *A61Q 13/00* (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
A61Q 1/06 (2006.01) *A61K 8/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/053286

(22) Date de dépôt international :

23 décembre 2019 (23.12.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1874418 31 décembre 2018 (31.12.2018) FR

(71) **Déposant : LVMH RECHERCHE** [FR/FR] ; 185 avenue de Verdun, 45800 SAINT JEAN DE BRAYE (FR).

(72) **Inventeurs : MASANELLI, Armelle** ; Route de Jargeau lieu dit "L'Ousson", 45510 TIGY (FR). **PARCOLLET, Marlène** ; 14 boulevard Emile Bernon, 45800 SAINT JEAN DE BRAYE (FR). **DE LA POTERIE, Valérie** ; 13 rue de la Mairie, 45740 LAILLY EN VAL (FR).

(74) **Mandataire : MENA, Sandra** et al. ; CABINET BEAU DE LOMENIE, 158, RUE DE L'UNIVERSITE, 75340 PARIS (FR).

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

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

Publiée:

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

(54) **Title:** SOLID COSMETIC COMPOSITION CONTAINING ANHYDROUS SPHEROIDS DISPERSED IN A SOLID CONTINUOUS AQUEOUS PHASE

(54) **Titre :** COMPOSITION COSMÉTIQUE SOLIDE COMPRENANT DES SPHÉROÏDES ANHYDRES EN DISPERSION DANS UNE PHASE CONTINUE AQUEUSE SOLIDE

(57) **Abstract:** The invention relates to a solid cosmetic composition containing anhydrous spheroids dispersed in a solid continuous aqueous phase. The invention also relates to a method for producing a solid cosmetic composition according to the invention, as well as to a method for applying make up to and/or caring for the skin of the body and/or face using a solid cosmetic composition according to the invention. The invention also relates to a stick or a solid gel cast into a container or a pot, and more particularly to a lipstick, a foundation, and a sunscreen stick comprising a cosmetic composition according to the invention.

(57) **Abrégé :** L'invention porte sur une composition cosmétique solide comprenant des sphéroïdes anhydres en dispersion dans une phase continue aqueuse solide. L'invention vise également un procédé de préparation d'une composition cosmétique solide selon l'invention, ainsi qu'un procédé de maquillage et / ou de soin de la peau du corps et / ou du visage mettant en œuvre une composition cosmétique solide selon l'invention. L'invention vise aussi un stick ou un gel solide coulé dans un boîtier ou un godet, et plus particulièrement un rouge à lèvres, un fond de teint, et un stick solaire, comprenant une composition cosmétique selon l'invention.



WO 2020/141275 A1

Composition cosmétique solide comprenant des sphéroïdes anhydres en dispersion dans une phase continue aqueuse solide

Domaine Technique

5 [0001] L'invention porte sur une composition cosmétique solide comprenant des sphéroïdes anhydres en dispersion dans une phase continue aqueuse solide. L'invention porte également sur un procédé de préparation d'une composition cosmétique solide selon l'invention. L'invention vise également l'utilisation d'une composition cosmétique solide selon l'invention pour le maquillage et / ou le soin
10 de la peau du corps et / ou du visage. Enfin, l'invention a trait à un procédé de maquillage et / ou de soin de la peau du corps et / ou du visage mettant en œuvre une composition cosmétique solide selon l'invention.

Technique antérieure

15 [0002] L'industrie cosmétique est depuis toujours à la recherche de compositions produisant des effets surprenants. Il peut s'agir de compositions ayant un aspect visuel original, par exemple en dispersant des particules solides de différentes couleurs dans une phase continue transparente. Il peut également s'agir de nouvelles compositions combinant des performances difficilement associables par
20 des techniques classiques, telles que fraîcheur et brillance, fraîcheur et tenue, brillance et tenue.

[0003] Il existe déjà des compositions cosmétiques comprenant des billes dispersées dans une phase continue fluide.

[0004] EP 2 979 690 décrit par exemple un procédé de préparation de billes rondes
25 comprenant une phase aqueuse en émulsion du type eau-dans-huile ou huile-dans-eau, revêtues en surface d'un matériau solide pour une meilleure stabilisation dans le temps. Toutefois, ce procédé ne permet pas la fabrication de billes anhydres solides.

[0005] FR 2 649 608 vise une composition comprenant une phase continue sous
30 forme de gel aqueux contenant, en suspension dans ladite phase continue, des

sphéroïdes lipidiques ayant un point de fusion inférieur à 50°C. Ces sphéroïdes présentent une dureté insuffisante qui affecte à la fois leur forme (sphéroïdes polydisperses et non homogènes) et la stabilité de la composition finale.

[0006]WO 2017/137597 propose des compositions cosmétiques sous forme d'émulsions huile-dans-eau comprenant des billes de phase grasse dispersées sous forme de gouttes dans une phase continue aqueuse, obtenues à l'aide d'un procédé microfluidique. Les gouttes sont constituées d'une écorce, gélifiée par polymérisation, et d'un cœur liquide.

[0007]A ce jour, il n'existe pas de compositions cosmétiques solides associant de façon stable deux phases non miscibles, l'une étant dispersée dans l'autre. En effet, de telles compositions solides comprenant des sphéroïdes anhydres sans enrobage externe ne peuvent pas être préparées à partir des procédés décrits dans l'art antérieur car l'incorporation de sphéroïdes dans une phase continue liquide à chaud par agitation les abîmerait en les faisant fondre en partie ou en les déformant. Les procédés de l'art antérieur ne permettent pas non plus d'ajuster la taille des billes, qui dépend soit de l'agitation, soit du poids et de la gravité. Ainsi, un premier problème à la base de l'invention consiste à obtenir une composition cosmétique solide à température ambiante constituée d'une phase continue aqueuse solide comprenant des sphéroïdes anhydres dispersés, dans laquelle les sphéroïdes sont suspendus et stabilisés, ne se déforment pas, et ne relarguent pas de matière dans la phase continue aqueuse solide.

[0008]En outre, la mise à disposition de compositions cosmétiques présentant une attractivité visuelle et un ressenti agréable et surprenant lors de l'application sur la peau demeure un objectif constant. Un deuxième problème à la base de l'invention consiste à obtenir une composition dans laquelle les sphéroïdes anhydres et la phase continue aqueuse solide dans laquelle ils sont dispersés sont suffisamment souples pour être facilement écrasés et appliqués sur la peau, et ainsi combiner les propriétés des deux phases.

[0009]Un troisième problème à la base de l'invention est d'obtenir une composition cosmétique de texture suffisamment rigide pour pouvoir être préparée sous différentes formes, par exemple sous la forme d'un stick ou coulé dans un boîtier

ou un godet, et suffisamment souple pour pouvoir être prélevée par frottement ou grâce à une éponge et appliquée confortablement sur la peau.

[0010] Enfin et surtout, un dernier problème à la base de l'invention consiste en l'obtention d'une composition cosmétique macroscopiquement hétérogène particulièrement stable et non allergène présentant une meilleure tenue et une meilleure tolérance sur la peau du fait de l'absence de tensioactif.

Exposé de l'invention

[0011] Selon un premier aspect, la présente invention vise une composition cosmétique solide à température ambiante comprenant :

- des sphéroïdes anhydres comprenant au moins une huile hydrocarbonée et / ou une huile siliconée et au moins un agent structurant lipophile, lesdits sphéroïdes étant dispersés dans

- une phase continue aqueuse, solide à température ambiante, comprenant au moins un agent gélifiant hydrophile et de l'eau.

[0012] La teneur en tensioactif dans la composition cosmétique solide de l'invention est de préférence inférieure à 4%, préférentiellement inférieure à 3%, plus préférentiellement inférieure à 2%, et encore plus préférentiellement inférieure à 1%, en poids par rapport au poids total de ladite composition. La composition cosmétique solide de l'invention est avantageusement exempte de tensioactif.

[0013] De façon inattendue, les Inventeurs ont observé qu'il était possible de préparer une composition cosmétique solide comprenant deux phases visuellement distinctes. La composition cosmétique solide de l'invention est un produit macroscopiquement hétérogène, ce qui la distingue des émulsions macroscopiquement homogènes (mélange homogène) obtenues lorsque l'on utilise un tensioactif. L'absence de tensioactif dans la composition cosmétique solide de l'invention la rend particulièrement tolérante, et permet également d'en améliorer la tenue. En outre, la présence de sphéroïdes anhydres, visibles à l'œil nu, en suspension dans la phase continue, rend la composition visuellement

attractive. Cet effet est encore exacerbé par le fait que les sphéroïdes anhydres peuvent être colorés.

[0014] Un autre avantage de la composition cosmétique solide de l'invention est lié à son application très facile et à sa texture surprenante au moment de l'application sur la peau. Les sphéroïdes anhydres et la phase continue aqueuse solide non miscibles se mélangent lors de l'application pour accentuer une performance sensorielle de fraîcheur à la surface de la peau, tout en combinant les avantages d'une phase anhydre (nutrition, tenue, protection, etc.). Chacune des deux phases apporte des propriétés différentes, permettant ainsi l'obtention de performances antinomiques habituellement difficile à associer entre elles, telles que fraîcheur et brillance, fraîcheur et tenue, fraîcheur et protection solaire, etc. L'effet sensoriel de fraîcheur surprenant lié à la présence d'une phase continue aqueuse est plus important qu'avec des émulsions classiques. A teneur en eau identique, la composition cosmétique solide de l'invention procure un effet de fraîcheur beaucoup plus marqué qu'une composition identique sous forme d'émulsion dans laquelle l'effet de fraîcheur est atténué.

[0015] La composition cosmétique de l'invention peut en outre être préparée selon un procédé permettant un conditionnement de la composition cosmétique dès sa sortie du procédé, sans étape supplémentaire. Le procédé de l'invention est donc facilement industrialisable.

[0016] Les sphéroïdes anhydres et la phase continue aqueuse solide sont « non miscibles », ce qui signifie que les sphéroïdes de l'invention ne se diffusent pas, et ne se délitent pas, dans la phase continue aqueuse solide dans laquelle ils sont dispersés. Avantageusement, les sphéroïdes et la phase continue aqueuse ne sont pas miscibles lorsque les deux phases sont à l'état liquide, et notamment lorsqu'on les chauffe à une température supérieure ou égale à 40°C.

[0017] Au sens de l'invention, la composition cosmétique est considérée comme solide lorsqu'elle ne se déforme pas ou ne s'écoule pas sous son propre poids.

[0018] Au sens de l'invention, le terme « sphéroïde » vise un petit solide de forme essentiellement sphérique ayant la même composition dans tout le sphéroïde.

Les sphéroïdes de l'invention ont une texture suffisamment souple et déformable, à température ambiante, pour pouvoir être appliquée facilement sur la peau via un faible cisaillement, par exemple avec les doigts, et ainsi produire un effet de soin ou de maquillage sur la peau. Le diamètre des sphéroïdes peut varier de 0,05 à 10,0 mm, de préférence de 0,1 à 4,0 mm, et plus préférentiellement de 0,5 à 2,5 mm, ce diamètre étant un diamètre moyen mesuré sur dix mesures par des méthodes classiques, par exemple à l'aide d'une loupe binoculaire. Ces sphéroïdes ont de préférence un aspect régulier, une surface lisse et un volume uniforme. Avantageusement, les sphéroïdes de l'invention sont exempts de tout enrobage externe.

[0019]Au sens de l'invention, on entend par température ambiante, une température comprise entre 20 et 25°C.

[0020]Le terme « anhydre » signifie, dans le cadre de l'invention, que la teneur en eau de l'objet considéré est de préférence inférieure à 1% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure 0,5% en poids, dudit objet. Ainsi, l'expression « sphéroïde anhydre » signifie que la phase qui constitue ces sphéroïdes présente une teneur en eau inférieure ou égale à 1%, et de préférence inférieure ou égale à 0,5%, en poids de ladite phase.

[0021]Les sphéroïdes ont avantageusement un point de goutte supérieur à 50°C, de préférence allant de 55 à 100°C, et plus préférentiellement allant de 60 à 80°C. Au sens de l'invention, on entend par point de goutte la température à laquelle les sphéroïdes passent de l'état solide à l'état liquide. Le point de goutte est déterminé selon la norme ASTM-D 3954.

[0022]Au sens de l'invention, la phase continue aqueuse est considérée comme solide lorsqu'elle présente une dureté définie par une résistance à la compression supérieure ou égale à 50 g à 20°C, de préférence supérieure ou égale à 80 g à 20°C, après pénétration d'un mobile cylindrique de diamètre 5 mm dans ladite phase à une épaisseur de 10 mm à une vitesse de 1 mm.s⁻¹. Avantageusement, lorsque la composition cosmétique se présente sous forme de stick, la phase continue aqueuse présente une dureté définie par une résistance à la compression supérieure ou égale à 80 g à 20°C. La dureté de la phase continue

aqueuse est préférentiellement définie par une résistance à la compression inférieure ou égale à 450 g, plus préférentiellement inférieure ou égale à 400 g, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 350 g, à 20°C.

[0023] La phase continue aqueuse solide permet de maintenir les sphéroïdes en suspension sur une période de temps prolongée, de préférence supérieure à 1 mois, plus préférentiellement supérieure à 3 mois, et encore plus préférentiellement supérieure à 6 mois. Cette structure confère un visuel original à la composition cosmétique de l'invention, et permet également de prévenir et limiter les phénomènes de coalescence des sphéroïdes entre eux. La phase continue aqueuse présente également un pouvoir suspensif à chaud vis-à-vis des sphéroïdes anhydres, pour que ces derniers demeurent suspendus dans la phase continue aqueuse pendant toute la phase de refroidissement.

[0024] Dans la composition cosmétique solide de l'invention, les sphéroïdes anhydres représentent avantageusement de 10 à 80%, plus avantageusement de 20 à 70%, et encore plus avantageusement de 30 à 60%, en poids du poids total de la composition cosmétique solide.

[0025] Les Inventeurs ont observé que la nature des constituants des sphéroïdes anhydres peut avoir une influence non seulement sur la facilité d'application de la composition cosmétique de l'invention, mais également sur ses propriétés finales.

[0026] Huiles hydrocarbonées et / ou huiles siliconées :

[0027] La ou les huiles hydrocarbonées et / ou la ou les huiles siliconées peuvent être présentes à une teneur allant de 5 à 99,5% en poids, de préférence de 10 à 95% en poids, plus préférentiellement de 20 à 90%, encore plus préférentiellement de 30 à 85% en poids, et encore plus préférentiellement de 40 à 80% en poids, par rapport au poids total des sphéroïdes.

[0028] La ou les huiles hydrocarbonées et / ou la ou les huiles siliconées sont choisies pour être non miscibles avec la phase continue aqueuse.

[0029] L'huile hydrocarbonée constitutive des sphéroïdes peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées volatiles et / ou les huiles hydrocarbonées non volatiles. De préférence, il s'agit d'un mélange d'huiles hydrocarbonées.

[0030]Au sens de l'invention, on entend par « huile hydrocarbonée » une huile contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore.

[0031]Une huile hydrocarbonée volatile au sens de l'invention est une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. La ou les huiles hydrocarbonées volatiles de l'invention sont des huiles liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg). Par huile hydrocarbonée non volatile, on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa (10^{-3} mm de Hg).

[0032]Les huiles hydrocarbonées volatiles de l'invention sont avantageusement choisies parmi les huiles hydrocarbonées comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés comprenant de 8 à 16 atomes de carbone comme les isoalcanes comprenant de 8 à 16 atomes de carbone (appelées aussi isoparaffines) d'origine pétrolière comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'IsoparTM ou de Permetyls (ExxonMobil Chemical), les esters ramifiés comprenant de 8 à 16 atomes de carbone comme le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent également être choisies parmi les alcanes linéaires comprenant de 8 à 16 atomes de carbone. A titre d'exemple d'alcane linéaire comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, on peut citer le n-nonadécane (C_9), le n-décane (C_{10}), le n-undécane (C_{11}), le n-dodécane (C_{12}), le n-tridécane (C_{13}), le n-tétradécane (C_{14}), le n-pentadécane (C_{15}), le n-hexadécane (C_{16}), et leurs mélanges, et en particulier le

mélange de n-undécane (C_{11}) et de n-tridécane (C_{13}) commercialisé sous la référence de CETIOL UT par la Société Cognis. Selon un mode de réalisation, un alcane linéaire volatil convenant à l'invention peut être choisi parmi le n-nonadécane, le n-undécane, le n-dodécane, le n-tridécane, et leurs mélanges.

- 5 [0033] Les huiles hydrocarbonées volatiles de l'invention sont avantageusement choisies parmi les huiles volatiles hydrocarbonées comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, et leurs mélanges.

[0034] Comme huiles hydrocarbonées non volatiles, on peut notamment citer :
les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters d'acides gras
10 et de glycérol dont les acides gras comprenant de 4 à 24 atomes de carbone, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées. Ces huiles sont avantageusement des huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de
15 jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore des triglycérides d'acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812, 818, 829 et 840 par la société Dynamit Nobel ;
20 ou encore des hydrocarbures linéaires ou ramifiés, comprenant de 4 à 24 atomes de carbone, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam®, le squalane, et leurs mélanges ; les esters de synthèse comme par exemple l'huile de Purcellin™ (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle,
25 le benzoate d'alcool comprenant de 12 à 15 atomes de carbone, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de diisostéaryle ;
30 les esters du pentaérythritol ; les alcools gras liquides à température ambiante, à chaîne carbonée ramifiée et / ou insaturée comprenant de 12 à 26 atomes de

carbone comme l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ; les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ; les carbonates ; les acétales ; les citrates ; et leurs mélanges.

5 [0035] L'huile siliconée constitutive des sphéroïdes anhydres peut être choisie parmi les huiles siliconées volatiles et / ou les huiles siliconées non volatiles. De préférence, il s'agit d'un mélange d'huiles siliconées.

[0036] Comme huiles siliconées volatiles, on peut citer les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, ayant
10 notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement au moins un groupe alkyle ou alcoxy comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. On peut citer comme huiles siliconées volatiles préférées, la cyclopentadiméthylsiloxane, l'octaméthyle cyclotétrasiloxane, la décaméthyle cyclopentasiloxane, la dodécaméthyle cyclohexasiloxane, l'heptaméthyle
15 hexyltrisiloxane, l'heptaméthyle octyle trisiloxane, l'hexaméthyle disiloxane, l'octaméthyle trisiloxane, la décaméthyle tétrasiloxane, la dodécaméthyle pentasiloxane, et leurs mélanges.

[0037] On peut également citer les huiles linéaires alkyltrisiloxanes volatiles choisies parmi le 3-butyl-1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, le 3-propyl-1,1,1,3,5,5,5-
20 heptaméthyl trisiloxane, et le 3-éthyl-1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, et leurs mélanges.

[0038] L'huile siliconée volatile préférée est la cyclopentadiméthylsiloxane.

[0039] Comme huiles siliconées non volatiles, on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) comportant au moins un groupe alkyle ou alcoxy comprenant
25 avantageusement de 12 à 24 atomes de carbone, pendant et / ou en bout de chaîne siliconée, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

[0040] On peut également citer les huiles fluorées choisies parmi les huiles fluorosiliconées, les polyéthers fluorés, et les silicones fluorés. Le nonafluorométhoxybutane et le perfluorométhylcyclopentane font partie des huiles fluorées préférées.

5 [0041] La ou les huiles hydrocarbonées et / ou la ou les huiles siliconées constitutives des sphéroïdes sont combinées à au moins un agent structurant lipophile.

[0042] Agent structurant lipophile :

10 [0043] L'agent structurant lipophile constitutif des sphéroïdes de l'invention peut être choisi parmi les cires, les beurres, les composés gras pâteux, et / ou les agents gélifiants lipophiles, et de préférence les agents gélifiants lipophiles.

15 [0044] La teneur en agent structurant lipophile peut varier de 0,5 à 95% en poids, de préférence de 3 à 90% en poids, plus préférentiellement de 3 à 60% en poids, encore plus préférentiellement de 4 à 45% en poids, et encore plus préférentiellement de 5 à 30% en poids, par rapport au poids total des sphéroïdes.

20 [0045] La ou les cires utilisées dans le cadre de l'invention peuvent être des composés lipophiles, solides à température ambiante, à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C, de préférence de 40 à 120°C, plus préférentiellement de 50 à 110°C, et encore plus préférentiellement de 60 à 100°C. Au sens de l'invention, la température de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (DSC), telle que décrite dans la norme NF EN ISO 11357-3. La température de fusion de la cire peut être mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la
25 dénomination « Modulated DSC 2920 » par la société TA Instruments.

30 [0046] On peut avantageusement former des mélanges de cires en combinant des cires à haute température de fusion, c'est-à-dire dont la température de fusion est supérieure à 50°C, de préférence supérieure à 70°C, avec des cires ayant des températures de fusion plus basses, c'est-à-dire dont la température de fusion est inférieure à 50°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C. Le mélange de

cires ayant une haute température de fusion avec des cires ayant une basse température de fusion doit permettre l'obtention de sphéroïdes présentant un point de goutte supérieur à 50°C.

[0047] La ou les cires utilisées dans le cadre de l'invention peuvent être choisies
5 parmi les cires solides à température ambiante d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse, et leurs mélanges.

[0048] Avantageusement, la ou les cires de l'invention peuvent être choisies parmi :

- les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeille, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de
10 Candellila, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire d'olive, la cire de berry, la cire de shellac, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires d'orange et de citron, les paraffines et l'ozokérite ;
- les cires d'alcools gras choisies parmi les alcools gras saturés ou insaturés,
15 linéaires ou ramifiés, comprenant de 20 à 60 atomes de carbone ;
- les cires de silicone, comme les alkyl- ou alcoxy-diméthicones comprenant de 16 à 45 atomes de carbone ;
- les cires fluorées ;
- les cires d'hydrocarbures, comprenant avantageusement de 18 à 60 atomes de
20 carbone, telles que la Microcrystalline Wax SP-88 et la Microcrystalline Wax SP-16 W (Strahl and Pitsch Inc.) et les cires de polyéthylène telles que les cires Jeenate® (Jeen International Corporation) et Performalene® (Baker Hughes) ; et
- leurs mélanges.

[0049] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les beurres peuvent être choisis
25 parmi les triglycérides en C10-18 (nom INCI : C10-18 Triglycerides) comportant à température ambiante et à pression atmosphérique une fraction liquide et une fraction solide, le beurre de karité, le beurre de Karité Nilotica (*Butyrospermum parkii*), le beurre de Galam (*Butyrospermum parkii*), le beurre ou graisse de Bornéo ou tengkawang tallow (*Shorea stenoptera*), le beurre de Shorea, le
30 beurre d'Illipé, le beurre de Madhuca ou *Bassia Madhuca longifolia*, le beurre de

mowrah (*Madhuca Latifolia*), le beurre de Katiau (*Madhuca mottleyana*), le
beurre de Phulwara (*M. butyracea*), le beurre de mangue (*Mangifera indica*), le
beurre de Murumuru (*Astrocaryum murumuru*), le beurre de Kokum (*Garcinia*
Indica), le beurre d'Ucuuba (*Virola sebifera*), le beurre de Tucuma, le beurre de
5 Painya (Kpangnan) (*Pentadesma butyracea*), le beurre de café (*Coffea arabica*),
le beurre d'abricot (*Prunus Armeniaca*), le beurre de Macadamia (*Macadamia*
Temifolia), le beurre de pépin de raisin (*Vitis vinifera*), le beurre d'avocat (*Persea*
gratissima), le beurre d'olives (*Olea europaea*), le beurre d'amande douce
(*Prunus amygdalus dulcis*), le beurre de cacao (*Theobroma cacao*), le beurre de
10 tournesol, le beurre sous le nom INCI *Astrocaryum Murumuru Seed Butter*, le
beurre sous le nom INCI *Theobroma Grandiflorum Seed Butter*, le beurre sous le
nom INCI *Irvingia Gabonensis Kernel Butter*, les esters de jojoba (mélange de
cire et d'huile de jojoba hydrogénée) (nom INCI : Jojoba esters), les esters
éthyliques de beurre de karité (nom INCI : Shea butter ethyl esters), et leurs
15 mélanges. Les beurres les plus préférés sont les beurres de karité, de cupuaçu,
de cacao, d'avocat, de mangue.

[0050] L'expression « composé gras pâteux » désigne un composé gras non cristallin
comportant à température ambiante et à pression atmosphérique une fraction
liquide et une fraction solide. Le composé pâteux est par exemple choisi dans le
20 groupe constitué de la lanoline et de ses dérivés, les composés siliconés
polymères, les copolymères de (méth)acrylates d'alkyles ayant de préférence un
groupement alkyle en C8-C30, les oligomères homo- et copolymères d'esters
vinyliques ayant des groupements alkyles en C8-C30, les oligomères homo- et
copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C8-C30, les
25 polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs
diols en C2-C50, les copolymères d'éthylène-oxyde et / ou de propylène-oxyde
avec des alkylènes-oxydes à longue chaîne en C6-C30, les esters de diglycérol, le
propionate d'arachidyle, les esters de phytostérol, les polyesters non réticulés
résultant de la polycondensation entre un diacide ou un polyacide carboxylique
30 linéaire ou ramifié en C4-C50 et un diol ou un polyol, l'ester résultant de la
réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique tel
qu'un mono-, di-, ou tri-isostéarate d'huile de ricin hydrogénée, un mélange de

stérols de soja et de pentaérythritol oxyéthyléné (5 OE) oxypropyléné (5 OP), et leurs mélanges.

[0051] Comme agent gélifiant lipophile, on peut avantageusement citer les silices, les argiles, les hectorites éventuellement modifiées, les esters de dextrine, les polyamides ou les polyamides siliconés, les amides de l'acide L-glutamique ou de l'acide aspartique, l'acide hydroxystéarique, les copolymères blocs hydrocarbonés comprenant au moins une unité styrène, et de préférence le dibutyl lauroyl glutamide et le dibutyl éthylhexanoyl glutamide, la résine polyamide-8, le palmitate de dextrine, le myristate de dextrine, le glycéryle béhénate/eicosadioate, les copolymères à base d'huile de ricin et de triglycérides caprylique/caprique, et leurs mélanges.

[0052] Les hectorites peuvent être des hectorites modifiées par un chlorure d'alkylammonium quaternaire, de préférence un ammonium substitué par au moins un, de préférence au moins deux groupes alkyles comprenant de 14 à 20 atomes de carbone. L'alkyle peut avantageusement être le stéaryle. On citera le composé portant le nom INCI distéardimonium hectorite dans lequel l'ammonium comprend deux groupes méthyles et deux groupes stéaryles.

[0053] Au sens de l'invention, les esters de dextrine sont des esters de dextrine et d'acide gras comprenant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement comprenant de 14 à 18 atomes de carbone. De préférence, les esters de dextrine sont choisis parmi le myristate de dextrine, le palmitate de dextrine, et leurs mélanges.

[0054] Les amides de l'acide L-glutamique (glutamides) ou de l'acide aspartique comprennent de préférence au moins un groupe alkanoyle comprenant de 6 à 14 atomes de carbone, par exemple 8 ou 12 atomes de carbone. Un tel amide de l'acide glutamique est par exemple décrit dans le brevet FR 2 820 739. Les glutamides sont de préférence choisis parmi le dibutyl lauroyl glutamide, le dibutyl éthylhexanoyl glutamide, et leurs mélanges, et peut être par exemple un des produits de marques EB-21, GP-1, AJK-OD2046, AJK-BG2055, et AJK-CE2046, fabriqués par la société Ajinomoto. Le glutamide est par exemple choisi

parmi le dibutyl lauroyl glutamide et le dibutyl éthylhexanoyl glutamide, ou leurs mélanges.

[0055] L'amide ou le mélange d'amides, notamment de glutamide(s), représente par exemple entre 0,1 et 15,0%, entre 0,5 et 15,0%, entre 1,0% et 8,0%, entre
5 1,0% et 5,0%, voire entre 2,0 et 5,0%, en poids par rapport au poids total des sphéroïdes anhydres.

[0056] Au sens de l'invention, les copolymères blocs hydrocarbonés comprenant au moins une unité styrène, sont de préférence des copolymères blocs de styrène et d'oléfine, comme par exemple les copolymères comprenant au moins une unité
10 styrène et un motif choisi parmi le butadiène, l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isoprène, et leurs mélanges. Les copolymères blocs hydrocarbonés de l'invention sont avantageusement choisis parmi les copolymères de styrène-éthylène/propylène, les copolymères de styrène-éthylène/propylène-styrène, les copolymères de styrène-éthylène/butadiène-styrène, les copolymères de styrène-
15 isoprène-styrène, les copolymères styrène-butadiène-styrène, les copolymères styrène-éthylène/butylène-styrène, les copolymères styrène/méthylstyrène/indène, et leurs mélanges.

[0057] Les agents gélifiants lipophiles préférés sont choisis parmi le dibutyl lauroyl glutamide (tel que l'AJK OD2046 vendu par Ajinomoto), le dibutyl éthylhexanoyl
20 glutamide (tel que l'AJK GP-1 vendu par Ajinomoto), la résine polyamide-8 (telle que la SP Oléocraft LP20 vendue par Croda), le palmitate de dextrine (telle que la Rhéoparl KL2 vendue par Miyoshi), le myristate de dextrine (telle que la Rhéoparl MKL2 vendue par Miyoshi), le glycéryle béhénate/eicosadioate (tel que le Nomcort vendu par SACI-CFPA), le distéardimonium hectorite (tel que le
25 Bentone® 38 V CG vendu par SACI-CFPA), les copolymères à base d'huile de ricin et de triglycérides caprylique/caprique (tel que l'Estogel M vendu par DKSH), et leurs mélanges.

[0058] Les Inventeurs ont observé que la nature des constituants de la phase continue aqueuse peut aussi avoir une influence non seulement sur la facilité
30 d'application de la composition cosmétique de l'invention, mais également sur ses propriétés finales.

[0059]Agent gélifiant hydrophile :

[0060]La teneur en agent gélifiant hydrophile dans la phase continue aqueuse est avantageusement d'au moins 0,3%, de préférence d'au moins 0,5%, plus préférentiellement d'au moins 1,0%, encore plus préférentiellement d'au moins 1,2%, et encore plus avantageusement d'au moins 1,5%, en poids par rapport au poids de la phase continue aqueuse.

[0061]Comme agent gélifiant hydrophile, on peut avantageusement citer les polysaccharides naturels ou de synthèse, de préférence choisi parmi l'agar-agar (tel que l'Ina Agar CS 83 vendu par Iwase Cosfa), la gomme de gellane (tel que le Kelcogel® CG-LA vendu par Azelis), la gomme de xanthane (tel que le Rhodicare® T vendu par Solvay Novecare ou le Keltrol CG LAXT vendu par CP Keltro), les carraghénanes (tel que le Satiagum™ VPC 430 vendu par Cargill Beauty), la cellulose et ses dérivés telles que l'hydroxyéthylcellulose (tel que le Klucel® GF vendu par Ashland) et l'hydroxypropylcellulose, l'amidon de maïs, les carboxyméthyl éthers de cellulose (tel que le Blanose™ 7H3SF vendu par Ashland), les copolymères à base d'éther bis-décyltétradécéth-20 (tel que l'Adeka Nol GT-700 vendu par Adeka), les alcaligenes polysaccharides (tel que l'Alcasealan vendu par Iwase Cosfa), et leurs mélanges.

[0062]Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'agent gélifiant hydrophile de l'invention est un polysaccharide naturel, choisi parmi l'agar-agar, la gomme de gellane, la gomme de xanthane, et leurs mélanges.

[0063]La composition cosmétique solide de l'invention comprend avantageusement au moins de l'agar-agar ; il s'agit du polysaccharide naturel ou de synthèse le plus préféré.

[0064]La composition cosmétique solide de l'invention comprend avantageusement au moins de la gomme de gellane ; il s'agit du polysaccharide naturel ou de synthèse le plus préféré après l'agar-agar.

[0065]La composition cosmétique solide de l'invention comprend avantageusement au moins de la gomme de xanthane ; il s'agit du polysaccharide naturel ou de

synthèse le plus préféré après l'agar-agar et la gomme de gellane, respectivement.

[0066] La composition cosmétique solide de l'invention comprend avantageusement au moins de l'agar-agar ; il s'agit du polysaccharide naturel ou de synthèse le plus préféré.

[0067] La quantité d'agent gélifiant hydrophile présente dans la phase continue aqueuse dépend de la nature de l'agent gélifiant hydrophile, et est déterminée pour que la phase continue aqueuse présente une dureté définie par une résistance à la compression supérieure ou égale à 50 g à 20°C, de préférence supérieure ou égale à 80 g à 20°C, après pénétration d'un mobile cylindrique de diamètre 5 mm dans ladite phase à une épaisseur de 10 mm à une vitesse de 1 mm.s⁻¹.

[0068] La phase continue aqueuse peut également comprendre au moins un glycol, de préférence choisi parmi les polyglycols tels que le pentylène glycol, le butylène glycol, le glycérol, les polyéthylènes glycols, et leurs mélanges. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le glycol est le glycérol végétal.

[0069] La teneur en glycol dans la phase continue aqueuse varie avantageusement de 0 à 50%, de préférence de 1 à 30%, et encore plus préférentiellement de 2 à 20%, en poids par rapport au poids total de la phase continue aqueuse.

[0070] La composition cosmétique de l'invention peut en outre comprendre, soit dans les sphéroïdes anhydres, soit dans la phase continue aqueuse, soit dans les deux, et de préférence dans les sphéroïdes, au moins un pigment et / ou une nacre, et de préférence au moins un pigment organique ou inorganique. Le pigment et / ou la nacre peuvent avoir été traités en surface, c'est-à-dire avoir subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et / ou mécanique.

[0071] La teneur en pigment et / ou en nacre varie avantageusement de 0 à 40% en poids, et de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique solide.

[0072] La composition cosmétique de l'invention peut en outre comprendre, soit dans les sphéroïdes anhydres, soit dans la phase continue aqueuse, soit dans les deux, au moins un filtre UV. Selon un mode de réalisation préféré, le filtre UV est présent dans les sphéroïdes anhydres.

5 [0073] Lorsqu'il est présent dans les sphéroïdes anhydres, le filtre UV est avantageusement choisi parmi la benzophénone-3, l'éthylhexyl salicylate, l'octocrylène, le méthoxycinnamate d'octyle, l'homosalate, le polysilicone-15, le diéthylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate, le bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, les pigments d'oxyde de titane ou de zinc, et leurs
10 mélanges.

[0074] Lorsqu'il est présent dans la phase continue aqueuse, le filtre UV est avantageusement l'acide phénylbenzimidazole sulfonique, la benzophénone-4, ou une dispersion de nanotitane ou de nanozinc.

[0075] La composition cosmétique de l'invention peut en outre comprendre, soit dans
15 les sphéroïdes anhydres, soit dans la phase continue aqueuse, soit dans les deux, au moins un parfum. Selon un mode de réalisation préféré, le parfum est présent dans les sphéroïdes anhydres.

[0076] La composition cosmétique peut en outre comprendre au moins un excipient cosmétiquement acceptable choisi parmi les charges, les agents de rhéologie, les
20 ajusteurs de pH, les agents anti-oxydants, les conservateurs, les agents hydratants, les agents humectants, etc.

[0077] La composition cosmétique solide de l'invention se présente avantageusement sous la forme d'un stick ou d'un gel solide coulé dans un boîtier ou un godet.

[0078] Selon un deuxième aspect, l'invention vise un procédé de préparation d'une
25 composition cosmétique solide selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

a- préparation d'une composition de phase continue aqueuse liquide par mélange, sous agitation, de préférence à une température allant de 50 à 110°C, d'au moins un agent gélifiant hydrophile dans de l'eau,

b- préparation d'une composition liquide de sphéroïdes par mélange, sous agitation, de préférence à une température allant de 50 à 110°C, d'au moins un agent structurant lipophile dans au moins une huile hydrocarbonée et / ou une huile siliconée,

5 c- injection lente, sous forme de gouttelettes, de la composition liquide de sphéroïdes obtenue à l'issue de l'étape b- dans un mélangeur, de préférence en Té ou en croix, dans lequel la composition de phase continue aqueuse liquide obtenue à l'issue de l'étape a- circule en continue,

10 d- à la sortie du mélangeur, récupération de la composition obtenue à l'issue de l'étape c- comprenant des sphéroïdes anhydres dispersés et en suspension dans la phase continue aqueuse, et

e- refroidissement à température ambiante de la composition obtenue à l'issue de l'étape d-, pour obtenir une composition cosmétique solide selon l'invention.

15 [0079]Selon un mode de réalisation préféré, l'étape a- de préparation d'une composition de phase continue anhydre liquide est réalisée à une température allant de 60 à 110°C, avantageusement de 70 à 110°C, et encore plus avantageusement de 80 à 110°C.

20 [0080]De la même manière, l'étape b- de préparation d'une composition liquide de sphéroïdes est réalisée à une température allant de 60 à 110°C, avantageusement de 70 à 110°C, et encore plus avantageusement de 80 à 110°C.

[0081]Selon un autre mode de réalisation préféré, l'étape c- d'injection est contrôlée pour former des gouttelettes présentant un diamètre allant de 0,05 à 10,0 mm, de préférence de 0,1 à 4,0 mm, et plus préférentiellement de 0,5 à 2,5 mm.

25 [0082]Selon un autre mode de réalisation préféré, l'étape c- d'injection est réalisée dans un mélangeur en Té qui peut être positionné :
- soit de façon horizontale, la composition liquide de sphéroïdes étant injectée perpendiculairement à la composition de phase continue aqueuse liquide,

- soit de façon verticale, la composition liquide de sphéroïdes et la composition de phase continue aqueuse liquide étant injectée en position co-courant.

[0083] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'étape c- d'injection est réalisée dans un mélangeur en T positionné de façon horizontale. Cette position est préférée car elle permet une injection plus régulière des gouttelettes de composition liquide de sphéroïdes et une meilleure répétabilité de la taille des sphéroïdes.

[0084] Le troisième objet de l'invention vise l'utilisation d'une composition cosmétique solide selon l'invention pour le maquillage et / ou le soin de la peau du corps et / ou du visage, et notamment des lèvres.

[0085] L'invention vise également un stick comprenant une composition cosmétique solide selon l'invention. Plus particulièrement, l'invention vise un rouge à lèvres, un fond de teint, un stick solaire, comprenant une composition cosmétique solide selon l'invention.

[0086] Enfin, un dernier objet de l'invention concerne un procédé de maquillage et / ou de soin de la peau du corps et / ou du visage, et notamment des lèvres, comprenant les étapes suivantes :

a'- prélèvement d'une quantité de composition cosmétique solide selon l'invention, en quantité nécessaire pour réaliser au moins une application, et

b'- application de la composition cosmétique solide prélevée lors de l'étape a'- sur la peau du corps et / ou du visage, et notamment des lèvres.

[0087] Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se rapporte à la préparation de compositions cosmétiques selon l'invention, ainsi qu'à la Figure 1.

Exemples

[0088] Exemple 1 : Rouge à lèvres selon l'invention

Une composition de sphéroïdes (composition A) répondant à la formule présentée au Tableau 1 ci-après a été préparée.

[0089] [Tableau 1]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Cire d'abeille	Super Refined Beeswax (Croda Health Care)	8,0
Cire d'abeille	Cerabeil blanchie DAB (Baerlocher)	1,5
Stéaryl heptanoate - Stéaryl caprylate	PCL Solid (Symrise)	15,0
Cire de riz	Rice Wax n°1 (SACI-CFPA)	5,0
Cholestérol en C ₁₀₋₃₀ / Esters de lanostérol	Super Sterol Ester™ (Croda)	3,0
Mélange propylène carbonate, stéaralkonium hectorite et huile de ricin	Bentone Gel® CAO V (SACI-CFPA)	5,0
Diisostéaryle malate	Salacos 222 (SACI-CFPA)	8,0
Huile de ricin	Huile de ricin Codex	8,0
Triglycéride caprylique/caprique/succinique	Miglyol® 829 MB (IMCD France)	4,0
2,6,10,15,19,23-héxaméthyltétraconsane	Squalane végétal	10,0
Charges		12,0
Pigment		19,5
Antioxydant		0,2
Concentré parfumant		0,8
TOTAL		100,0

[0090] L'ensemble des ingrédients de la composition A a été chauffé, mélangé et homogénéisé à une température de 85°C.

[0091] Mesure du point de goutte des sphéroïdes anhydres :

La mesure du point de goutte a été réalisée grâce à un appareil Metler Toledo DP 70 Dropping Point System, selon la norme ASTM-D 3954. La composition de sphéroïdes a été chauffée jusqu'à parfaite fusion de tous les ingrédients, puis versée dans une cupule dont le fond était percé d'un diamètre de 2,8 mm. Cette cupule a été placée pendant 24 heures à une température de 20°C avant de réaliser la mesure du point de goutte. La cupule a ensuite été placée dans un four avec une vitesse de chauffe de 1°C par minute. La température à laquelle la première goutte a traversé l'orifice de la cupule a été notée comme étant le point de goutte.

Le point de goutte de la composition A de sphéroïdes anhydres est égal à 63,1°C.

[0092] Une composition de phase continue aqueuse (composition B) répondant à la formule présentée au Tableau 2 ci-après a été préparée.

[0093] [Tableau 2]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Eau		87,5
Glycérol végétal (Crémer)		10,0
Agar-agar	Ina agar CS 83 (Iwase Cosfa)	1,4
Gomme de xanthane	Keltrol CG LAXT (Azelis)	0,2
Gomme de gellane	Kelcogel® CG-LA (Azelis)	0,2
Conservateur		0,7
TOTAL		100,0

[0094] L'eau et le glycérol végétal ont tout d'abord été chauffés, sous agitation, à une température de 85°C. Les agents gélifiants hydrophiles ont ensuite été ajoutés dans le mélange aqueux. Après homogénéisation du mélange, un gel solide a été obtenu.

[0095] Une composition de phase continue aqueuse (composition B') répondant à la même formule que celle présentée au Tableau 2 ci-dessus, mais exempte de glycérol végétal, a été préparée. Le glycérol végétal a été remplacé par de l'eau.

[0096] Caractérisation de la phase continue aqueuse solide :

[0097] La phase continue aqueuse solide a été caractérisée par mesure de la dureté, par observation visuelle, et par évaluation de la sensorialité.

[0098] Pour cela, l'eau et le conservateur ont été mélangés à une température de 85°C, sous agitation, puis les agents gélifiants hydrophiles ont été ajoutés, et l'ensemble mélangé sous agitation à 85°C pendant 15 minutes. Le mélange obtenu a été coulé dans un pilulier d'une contenance de 15 mL et dans un stick de 1 cm de diamètre.

[0099] Mesure de la dureté :

Le pilulier de contenance 15 mL a été laissé à température ambiante pendant 24 heures, puis placé à l'étuve à 20°C pendant 24 heures. Les mesures de dureté ont été réalisées à l'aide d'un texturomètre (TA-XTPLUS texture analyzer, Stable Microsystems) selon les paramètres suivants :

- vitesse d'enfoncement : 1 mm.s⁻¹,

- mobile cylindrique utilisé : cylindre de 5 mm de diamètre,
- épaisseur d'enfoncement : 10 mm.

Trois piluliers ont été préparés pour la phase continue anhydre et trois mesures ont été réalisées par pilulier, soit neuf mesures au total pour la phase continue anhydre.

La phase continue aqueuse de composition B présente une résistance à la compression moyenne égale à 100,5 g après pénétration d'un mobile cylindrique de diamètre 5 mm dans ladite phase continue anhydre à une épaisseur de 10 mm à une vitesse de 1 mm.s^{-1} , la mesure étant réalisée à 20°C. Elle est donc considérée comme « solide » au sens de l'invention.

La phase continue aqueuse de composition B' présente une résistance à la compression moyenne égale à 114,9 g après pénétration d'un mobile cylindrique de diamètre 5 mm dans ladite phase continue anhydre à une épaisseur de 10 mm à une vitesse de 1 mm.s^{-1} , la mesure étant réalisée à 20°C. Elle est donc considérée comme « solide » au sens de l'invention.

[0100] Observation visuelle des sticks de composition B et B' :

Les sticks de 1 cm de diamètre ont été laissés à température ambiante pendant 24 heures.

Les sticks ont ensuite été ouverts sur une longueur de 2,5 cm, puis maintenus horizontalement pendant une durée d'une minute. La courbure des sticks en position horizontale a été observée : ils présentent une courbure dans la continuité du mécanisme des sticks en position horizontal, ce qui confirme leur caractère « solide » au sens de l'invention.

[0101] Evaluation de la sensorialité des phases continues aqueuses B et B' :

Après 24 heures à température ambiante, les sticks présentent une fraîcheur ressentie, se délitent parfaitement, et présentent une bonne cohésion lors de l'étalement (ne se cassent pas lors de l'application).

[0102] Préparation du rouge à lèvres selon l'invention :

[0103]Le mélange de composition A, homogène et fluide, a été injecté sous forme de gouttelettes dans un mélangeur en T dans lequel la phase continue aqueuse de composition B circule en continue à l'état liquide, chauffée à une température de 85°C.

5 [0104]Caractéristiques du procédé :

Débit de la composition A : 1 mL.min⁻¹,

Débit de la composition B : 5 mL.min⁻¹,

Ratio en poids composition A/composition B : 30/70,

Diamètre des gouttelettes : 1,8 mm.

10 [0105]La composition obtenue constituée de la composition continue aqueuse de composition A et des sphéroïdes anhydres de composition B a été coulée, directement en sortie de procédé, dans un packaging stick. Le stick a ensuite été placé à température ambiante pour solidification.

15 [0106]Un stick de rouge à lèvres comprenant des sphéroïdes anhydres dispersés dans une phase continue aqueuse a été obtenue. Ce produit combine un effet de fraîcheur et une très bonne tenue de la couleur sur les lèvres.

[0107]Exemple 2 : Stick solaire selon l'invention

Une composition de sphéroïdes (composition A) répondant à la formule présentée au Tableau 3 ci-après a été préparée.

[0108] [Tableau 3]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine	Tinosorb® S (BASF)	5,4
Diéthylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	Uvinul® A plus Granular (BASF)	5,4
Benzophénone-3	Benzophénone-3 (3V Sigma)	6,0
2-Ethylhexyl-3-(4- méthoxyphényl)-2-propenoate et butylhydroxytoluène	Méthoxycinnamate d'octyle (Ashland)	13,0
Homosalate	Parsol® HMS (DSM)	10,0
Octocrylène	Eusolex® OCR (Merck KGaA)	10,0
Ethylhexyl salicylate	Escalol™ 587 (Ashland)	10,0
Stéaryl heptanoate – Stéaryl caprylate	PCL Solid (Symrise)	3,0
Cire de riz	Rice Wax n°1 (SACI-CFPA)	10,0
Ester d'huile d'olive	Phytowax® olive 18L 57 (Sophim)	10,0
Acide butanedioïque hydroxy,bis (16-méthyl- heptadécyl) ester	Salacos 222 (SACI-CFPA)	17,2
TOTAL		100,0

[0109] L'ensemble des ingrédients de la composition A a été chauffé, mélangé et homogénéisé à une température de 85°C.

[0110] Le point de goutte de la composition A de sphéroïdes anhydres est égal à 61,3°C.

[0111] Une composition de phase continue aqueuse (composition B) répondant à la formule présentée au Tableau 4 ci-après a été préparée.

[0112] [Tableau 4]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Eau		87,5
Glycérol végétal (Crémer)		10,0
Agar-agar	Ina agar CS 83 (Iwase Cosfa)	1,4
Gomme de xanthane	Keltrol CG LAXT (Azelis)	0,2
Gomme de gellane	Kelcogel® CG-LA (Azelis)	0,2
Conservateur		0,7
TOTAL		100,0

[0113] L'eau et le glycérol végétal ont tout d'abord été chauffés, sous agitation, à une température de 85°C. Les agents gélifiants hydrophiles ont ensuite été ajoutés dans le mélange aqueux. Après homogénéisation du mélange, un gel solide a été obtenu.

[0114] Le mélange de composition A, homogène et fluide, a été injecté sous forme de gouttelettes dans un mélangeur en T dans lequel la phase continue aqueuse

de composition B circule en continue à l'état liquide, chauffée à une température de 85°C.

[0115]Caractéristiques du procédé :

Débit de la composition A : 2 mL.min⁻¹,

5 Débit de la composition B : 20 mL.min⁻¹,

Ratio en poids composition A/composition B : 40/60,

Diamètre des gouttelettes : 1 mm.

[0116]La composition obtenue constituée de la composition continue aqueuse de composition A et des sphéroïdes anhydres de composition B a été coulée,
10 directement en sortie de procédé, dans un packaging stick. Le stick a ensuite été placé à température ambiante pour solidification.

[0117]Un stick solaire comprenant des sphéroïdes anhydres dispersés dans une phase continue aqueuse a été obtenu. Ce produit combine un effet de fraîcheur et une très bonne protection aux UV.

15 [0118]Exemple 3 : Stick solaire selon l'invention

Une composition de sphéroïdes (composition A) répondant à la formule présentée au Tableau 5 ci-après a été préparée.

[0119][Tableau 5]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine	Tinosorb® S (BASF)	5,0
Diéthylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	Uvinul® A plus Granular (BASF)	5,0
Benzophénone-3	Benzophénone-3 (3V Sigma)	6,0
2-Ethylhexyl-3-(4- méthoxyphényl)-2-propenoate et butylhydroxytoluène	Méthoxycinnamate d'octyle (Ashland)	13,0
Homosalate	Parsol® HMS (DSM)	10,0
Octocrylène	Eusolex® OCR (Merck KGaA)	6,0
Ethylhexyl salicylate	Escalol™ 587 (Ashland)	10,0
Dispersion de dioxyde de titane	CAQP55M160L (Kobo)	21,0
Ester d'huile d'olive	Phytowax® olive 12L 44 (Sophim)	4,0
Ester d'huile d'olive	Phytowax® olive 18L 57 (Sophim)	10,0
Octyldodécanol, dibutyl lauroyl glutamide et dibutyl éthylhexanoyl glutamide	AJK-OD2046 (Ajinomoto Health & Nutrition)	2,0
Charges		8,0
TOTAL		100,0

[0120]L'ensemble des ingrédients de la composition A a été chauffé, mélangé et homogénéisé à une température de 85°C.

[0121]Le point de goutte de la composition A de sphéroïdes anhydres est égal à 66,1°C.

[0122]Une composition de phase continue aqueuse (composition B) répondant à la formule présentée au Tableau 6 ci-après a été préparée.

[0123][Tableau 6]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Eau		87,5
Glycérol végétal (Crémer)		10,0
Agar-agar	Ina agar CS 83 (Iwase Cosfa)	1,4
Gomme de xanthane	Keltrol CG LAXT (Azelis)	0,2
Gomme de gellane	Kelcogel® CG-LA (Azelis)	0,2
Conservateur		0,7
TOTAL		100,0

[0124]L'eau et le glycérol végétal ont tout d'abord été chauffés, sous agitation, à une température de 85°C. Les agents gélifiants hydrophiles ont ensuite été ajoutés dans le mélange aqueux. Après homogénéisation du mélange, un gel solide a été obtenu.

[0125]Le mélange de composition A, homogène et fluide, a été injecté sous forme de gouttelettes dans un mélangeur en Té dans lequel la phase continue aqueuse de composition B circule en continue à l'état liquide, chauffée à une température de 85°C.

5 [0126]Caractéristiques du procédé :

Débit de la composition A : 2 mL.min⁻¹,

Débit de la composition B : 12 mL.min⁻¹,

Ratio en poids composition A/composition B : 30/70,

Diamètre des gouttelettes : 2,5 mm.

10 [0127]La composition obtenue constituée de la composition continue aqueuse de composition A et des sphéroïdes anhydres de composition B a été coulée, directement en sortie de procédé, dans un packaging stick. Le stick a ensuite été placé à température ambiante pour solidification.

15 [0128]Un stick solaire comprenant des sphéroïdes anhydres dispersés dans une phase continue aqueuse a été obtenu. Ce produit combine un effet de fraîcheur et une bonne protection aux UV.

[0129]Exemple 4 : Stick aqueux pour le soin selon l'invention

Une composition de sphéroïdes (composition A) répondant à la formule présentée au Tableau 7 ci-après a été préparée.

[0130][Tableau 7]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine	Tinosorb® S (BASF)	4,0
Benzophénone-3	Benzophénone-3 (3V Sigma)	4,0
2-Ethylhexyl-3-(4-méthoxyphényl)-2-propenoate et butylhydroxytoluène	Méthoxycinnamate d'octyle (Ashland)	13,0
Homosalate	Parsol® HMS (DSM)	6,0
Octocrylène	Eusolex® OCR (Merck KGaA)	10,0
Ethylhexyl salicylate	Escalol™ 587 (Ashland)	10,0
Oxyde de zinc, alkyl benzoate en C ₁₂₋₁₅ et acide polyhydroxystéarique et acide isostéarique	Solaveil™ CZ-100-LQ ADD01 (Croda Inc)	15,6
Alkyl benzoate en C ₁₂₋₁₅ , dioxyde de titane, stéarate d'aluminium, acide polyhydroxystéarique et oxyde d'aluminium	Solaveil™ CT-100-LQ ADD02 (Croda Inc)	22,0
Cire de riz	Rice Wax n°1 (SACI-CFPA)	3,4
Cire d'abeille	Cerabeil blanchie DAB (Baerlocher)	3,0
Nacres		5,0
Actifs blanchissant		4,0
TOTAL		100,0

[0131]L'ensemble des ingrédients de la composition A a été chauffé, mélangé et homogénéisé à une température de 85°C.

[0132]Le point de goutte de la composition A de sphéroïdes anhydres est égal à 61,6°C.

[0133]Une composition de phase continue aqueuse (composition B) répondant à la formule présentée au Tableau 8 ci-après a été préparée.

[0134][Tableau 8]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Eau		87,5
Glycérol végétal (Crémer)		10,0
Agar-agar	Ina agar CS 83 (Iwase Cosfa)	1,4
Gomme de xanthane	Keltrol CG LAXT (Azelis)	0,2
Gomme de gellane	Kelcogel® CG-LA (Azelis)	0,2
Conservateur		0,7
TOTAL		100,0

[0135]L'eau et le glycérol végétal ont tout d'abord été chauffés, sous agitation, à une température de 85°C. Les agents gélifiants hydrophiles ont ensuite été ajoutés dans le mélange aqueux. Après homogénéisation du mélange, un gel solide a été obtenu.

[0136]Le mélange de composition A, homogène et fluide, a été injecté sous forme de gouttelettes dans un mélangeur en Té dans lequel la phase continue aqueuse de composition B circule en continue à l'état liquide, chauffée à une température de 85°C.

5 [0137]Caractéristiques du procédé :

Débit de la composition A : 1,5 mL.min⁻¹,

Débit de la composition B : 10 mL.min⁻¹,

Ratio en poids composition A/composition B : 30/70,

Diamètre des gouttelettes : 2,1 mm.

10 [0138]La composition obtenue constituée de la composition continue aqueuse de composition A et des sphéroïdes anhydres de composition B a été coulée, directement en sortie de procédé, dans un packaging stick. Le stick a ensuite été placé à température ambiante pour solidification.

15 [0139]Un stick comprenant des sphéroïdes anhydres de soin dispersés dans une phase continue aqueuse a été obtenu. Ce produit combine un effet blanchissant et un effet de fraîcheur.

[0140]Exemple 5 : Composition de parfum en stick selon l'invention
Une composition de sphéroïdes (composition A) répondant à la formule présentée au Tableau 9 ci-après a été préparée.

20 [0141] [Tableau 9]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Cire de riz	Rice Wax n°1 (SACI-CFPA)	5,0
Diméthicone et triméthylsiloxysilicate	Dow Corning® 593 Fluid (Univar)	10,0
Ethylhexyl palmitate	Palmitate d'ethyl-2-hexyle MB	11,5
Triethylhexanoïn	Crodamol™ GTEH-LQ (Croda Personal Care)	7,0
Propylène glycol dicaprylate/dicaprate	Miglyol® 840 MB (IMCD France)	20,0
Charges		26,5
Concentré de parfum		20,0
TOTAL		100,0

[0142]L'ensemble des ingrédients de la composition A a été chauffé, mélangé et homogénéisé à une température de 85°C.

[0143]Le point de goutte de la composition A de sphéroïdes anhydres est égal à 75°C.

[0144]Une composition de phase continue aqueuse (composition B) répondant à la formule présentée au Tableau 10 ci-après a été préparée.

5 [0145][Tableau 10]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Eau		87,5
Glycérol végétal (Crémer)		10,0
Agar-agar	Ina agar CS 83 (Iwase Cosfa)	1,4
Gomme de xanthane	Keltrol CG LAXT (Azelis)	0,2
Gomme de gellane	Kelcogel® CG-LA (Azelis)	0,2
Conservateur		0,7
TOTAL		100,0

[0146]L'eau et le glycérol végétal ont tout d'abord été chauffés, sous agitation, à une température de 85°C. Les agents gélifiants hydrophiles ont ensuite été ajoutés dans le mélange aqueux. Après homogénéisation du mélange, un gel solide a été obtenu.

10 [0147]Le mélange de composition A, homogène et fluide, a été injecté sous forme de gouttelettes dans un mélangeur en Té dans lequel la phase continue aqueuse de composition B circule en continue à l'état liquide, chauffée à une température de 85°C.

[0148]Caractéristiques du procédé :

15 Débit de la composition A : 3 mL.min⁻¹,
 Débit de la composition B : 11,2 mL.min⁻¹,
 Ratio en poids composition A/composition B : 30/70,
 Diamètre des gouttelettes : 2,8 mm.

20 [0149]La composition obtenue constituée de la composition continue aqueuse de composition A et des sphéroïdes anhydres de composition B a été coulée, directement en sortie de procédé, dans un packaging stick. Le stick a ensuite été placé à température ambiante pour solidification.

[0150] Un stick comprenant des sphéroïdes anhydres parfumés dispersés dans une phase continue aqueuse a été obtenu. Ce produit combine un effet de fraîcheur et une odeur de parfum agréable.

[0151] Exemple 6 : Composition solaire en boîtier selon l'invention

- 5 Une composition de sphéroïdes (composition A) répondant à la formule présentée au Tableau 11 ci-après a été préparée.

[0152] [Tableau 11]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényltriazine	Tinosorb S (BASF)	5,4
Diéthylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	Uvinul A plus Granular (BASF)	5,4
Benzophenone-3	Benzophenone-3	6,0
2-Ethylhexyl-3-(4- methoxyphenyl)-2-propenoate et butylhydroxytoluène	Methoxycinnamate d'octyle (Ashland)	13,0
Homosalate	Parsol HMS (DSM)	10,0
Octocrylène	Eusolex OCR (Merck)	10,0
Ethylhexyl salicylate	Escalal 587 (Ashland)	10,0
Stéaryl heptanoate –Stéaryl caprylate	PCL Solid (Symrise)	3,0
Cire de riz	Rice Wax n°1 (SACI-CFPA)	10,0
Ester d'huile d'olive	Phytowax olive 18L 57 (Sophim)	10,0
Butanedioic acid hydroxy, bis (16-methylheptadécyl) ester	Salacas 222 (SACI-CFPA)	17,2
TOTAL		100,0

[0153] L'ensemble des ingrédients de la composition A a été chauffé, mélangé et homogénéisé à une température de 85°C.

- 10 [0154] Le point de goutte de la composition A de sphéroïdes anhydres est égal à 61,3°C.

[0155] Une composition de phase continue aqueuse (composition B) répondant à la formule présentée au Tableau 12 ci-après a été préparée.

[0156][Tableau 12]

Nom Chimique	Nom commercial	% en poids
Eau		87,5
Glycérol végétal (Crémer)		10,0
Agar-agar	Ina agar CS 83 (Iwase Cosfa)	1,4
Gomme de xanthane	Rhodicare T (SACI-CFPA)	0,2
Gomme de gellane	Kelcogel® CG-LA (Azelis)	0,2
Conservateur		0,7
TOTAL		100,0

[0157]L'eau et le glycérol végétal ont tout d'abord été chauffés, sous agitation, à une température de 85°C. Les agents gélifiants hydrophiles ont ensuite été ajoutés dans le mélange aqueux. Après homogénéisation du mélange, un gel solide a été obtenu.

[0158]Le mélange de composition A, homogène et fluide, a été injecté sous forme de gouttelettes dans un mélangeur en T dans lequel la phase continue aqueuse de composition B circule en continue à l'état liquide, chauffée à une température de 85°C.

10 [0159]Caractéristiques du procédé :

Débit de la composition A : 1 mL.min⁻¹,

Débit de la composition B : 20 mL.min⁻¹,

Ratio en poids composition A/composition B : 35/65,

Diamètre des gouttelettes : 1,3 mm.

15 [0160]La composition obtenue constituée de la composition continue aqueuse de composition A et des sphéroïdes anhydres de composition B a été coulée, directement en sortie de procédé, dans un boîtier. Le boîtier a ensuite été placé à température ambiante pour solidification.

20 [0161]Un boîtier comprenant des sphéroïdes anhydres dispersés dans une phase continue aqueuse été obtenu. Une fois refroidi, le produit peut être prélevé à l'aide d'une éponge ou avec le doigt. Ce produit combine un effet de fraîcheur et une bonne protection aux UV.

[0162]Exemple 7 : Exemple comparatif

Une composition cosmétique solide selon l'invention préparée selon le même procédé que celui décrit précédemment à l'exemple 1 a été comparée à une composition cosmétique de même formule préparée selon un procédé différent dans lequel la composition liquide de sphéroïdes anhydres et la phase continue aqueuse ont été intimement mélangées, sans formation de sphéroïdes anhydres dispersés au sein de la phase continue aqueuse.

La composition comparative a été préparée en mélangeant, sous forte agitation, la composition liquide de sphéroïdes anhydres (composition A) et la phase continue aqueuse (composition B) à une température de 85°C. Une composition macroscopiquement homogène a été obtenue, puis coulée dans un packaging stick. Le stick a ensuite été placé à température ambiante pour solidification.

[0163] La sensation de fraîcheur de la composition cosmétique a ensuite été évaluée sur cinq panélistes différents. Chaque panéliste a évalué la sensation de fraîcheur de la composition lors de l'application sur les lèvres, en notant sa sensorialité de 1 à 9, 1 correspondant à une absence totale de fraîcheur et 9 à un effet très frais.

[0164] Les résultats de l'évaluation de la sensorialité sont présentés dans le Tableau 13 ci-après :

[0165] [Tableau 13]

	Evaluation de la fraîcheur					Moyenne
Composition de l'invention (sphéroïdes dispersés dans la phase continue aqueuse)	7	7	8	8	9	7,8
Composition comparative (mélange)	2	2	3	1	3	2,2

[0166] Il découle des résultats ci-dessus que la composition cosmétique de l'invention procure une sensation de fraîcheur bien plus marquée lors de son application sur les lèvres que la composition cosmétique comparative. Le délitement de la composition de l'invention est par ailleurs plus homogène que celui de la composition comparative.

[0167] Exemple 8 : Exemple comparatif

Une composition de phase continue aqueuse a été préparée selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1. La composition de la phase continue

aqueuse répond à la même formule que celle présentée au Tableau 2 de l'exemple 1, à l'exception du fait que les 1,8% en poids d'agar-agar, de gomme de xanthane et de gomme de gellane, ont été remplacés par 1,8% en poids de Carbopol Ultrez 10 neutralisé (nom INCI : Carbomer) (GATTEFOSSE). Le mélange obtenu a été coulé dans un pilulier d'une contenance de 15 mL et dans un stick de 1 cm de diamètre.

[0168] Mesure de la dureté du stick :

Selon la même méthode que celle décrite à l'exemple 1, la dureté (moyenne en g) du stick obtenu est de 6 g.

Cette phase continue aqueuse n'est donc pas considérée comme « solide » au sens de l'invention dans la mesure où sa résistance à la compression est inférieure à 50 g à 20°C, après pénétration d'un mobile cylindrique de diamètre 5 mm dans ladite phase continue aqueuse à une épaisseur de 10 mm à une vitesse de 1 mm.s⁻¹.

[0169] Observation visuelle du stick :

Selon la même méthode que celle décrite à l'exemple 1, le stick de 1 cm de diamètre a été laissé à température ambiante pendant 24 heures, ouvert sur une longueur de 2,5 cm, puis maintenu horizontalement pendant une durée d'une minute. Le stick obtenu est un gel liquide qui ne tient pas et s'écoule sous son propre poids en position horizontale. Une photo du stick obtenu est représentée en Figure 1.

[0170] Exemple 9 : Exemple comparatif

Deux compositions de sphéroïdes anhydres (compositions C et D), correspondant aux sphéroïdes de la demande FR 2 649 608, ont été préparées. Ces sphéroïdes ont un point de fusion de 36-38°C. Un pigment a été ajouté pour favoriser la visualisation de ces sphéroïdes.

[0171] Les compositions C et D sont les suivantes :

[0172][Tableau 14] Composition C :

Nom chimique	Nom commercial (fournisseur)	% en poids
Triglycérides hémi-synthétiques	Pastilles de Lipocire A (Gattefosse)	99,0
Huile de ricin		0,8
Pigment		0,2

[0173][Tableau 15] Composition D :

Nom chimique	Nom commercial (fournisseur)	% en poids
Ester d'huile d'olive	Phytowax olive 10L 40 (Sophim)	99,0
Huile de ricin		0,8
Pigment		0,2

[0174]Les sphéroïdes de composition C et D ont été préparés selon le procédé suivant:

- 5 - Les ingrédients ont été chauffés, mélangés et homogénéisés à 50°C.
- Une fois le mélange homogène, il a été dispersé lentement dans une phase aqueuse chauffée à la même température. L'agitation a été maintenue jusqu'à obtention de gouttelettes.
- Le mélange a ensuite été refroidi brutalement par ajout d'une phase aqueuse
- 10 refroidie à 0°C. L'agitation a été stoppée pour éviter d'abîmer les sphéroïdes solidifiés.
- Les sphéroïdes ont ensuite été filtrés, puis séchés à température ambiante.

[0175]Caractérisation des sphéroïdes obtenus :

15 [0176]Les sphéroïdes anhydres de composition C et D obtenus ont été caractérisés selon les tests décrits ci-dessus. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 16 ci-après.

[0177][Tableau 16]

	Point de fusion (°C)	Diamètre moyen des sphéroïdes (mm)	Aspect des sphéroïdes	Stabilité
Composition A	37,7	1,7	Sphéroïdes sphériques	Mauvaise
Composition B	42,5	1,9	Bâtonnets	Mauvaise

[0178] Les sphéroïdes de compositions C et D ont un point de fusion inférieur à 50°C, et ne sont pas stables dans le temps, contrairement aux sphéroïdes de l'invention. D'autre part, les sphéroïdes obtenus ne sont pas réguliers et présentent des formes allongées (non sphériques), non reproductibles. En outre, la manipulation des sphéroïdes lors de leur incorporation dans une phase continue aqueuse est très délicate : les sphéroïdes perdent leur forme et fondent lorsqu'ils sont introduits dans la phase continue aqueuse chaude, ce qui rend leur incorporation dans une phase continue aqueuse impossible.

Revendications

1. Composition cosmétique solide caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - des sphéroïdes anhydres comprenant au moins une huile hydrocarbonée et / ou une huile siliconée et au moins un agent structurant lipophile, lesdits sphéroïdes étant dispersés dans
 - une phase continue aqueuse solide comprenant au moins un agent gélifiant hydrophile et de l'eau.
2. Composition cosmétique solide selon la revendication 1, dans laquelle les sphéroïdes ont un diamètre de 0,05 à 10,0 mm.
3. Composition cosmétique solide selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle les sphéroïdes sont exempts de tout enrobage externe.
4. Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle les sphéroïdes ont un point de goutte supérieur à 50°C, de préférence allant de 55 à 100°C, et plus préférentiellement allant de 60 à 80°C.
5. Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle la phase continue aqueuse présente une dureté définie par une résistance à la compression supérieure ou égale à 50 g à 20°C, après pénétration d'un mobile cylindrique de diamètre 5 mm dans ladite phase à une épaisseur de 10 mm à une vitesse de 1 mm.s⁻¹.
6. Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle les sphéroïdes anhydres et la phase continue aqueuse ne sont pas miscibles à une température supérieure ou égale à 40°C.
7. Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est exempte de tensioactif.

8. Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle l'agent structurant lipophile est choisi parmi les cires, les beurres, les composés gras pâteux, et / ou les agents gélifiants lipophiles, et de préférence les agents gélifiants lipophiles.
9. Composition cosmétique solide selon la revendication 8, dans laquelle les cires sont choisies parmi les cires naturelles, les cires hydrocarbonées, les cires d'alcool gras comprenant de 20 à 60 atomes de carbone, les cires d'hydrocarbures comprenant de 18 à 60 atomes de carbone, et leurs mélanges.
10. Composition cosmétique solide selon la revendication 8 ou la revendication 9, dans laquelle les beurres sont choisis parmi les triglycérides en C10-18 (nom INCI : C10-18 Triglycerides) comportant à température ambiante et à pression atmosphérique une fraction liquide et une fraction solide, le beurre de karité, le beurre de Karité Nilotica (*Butyrospermum parkii*), le beurre de Galam (*Butyrospermum parkii*), le beurre ou graisse de Bornéo ou tengkawang tallow (*Shorea stenoptera*), le beurre de Shorea, le beurre d'Illipé, le beurre de Madhuca ou Bassia *Madhuca longifolia*, le beurre de mowrah (*Madhuca Latifolia*), le beurre de Katiau (*Madhuca mottleyana*), le beurre de Phulwara (*M. butyracea*), le beurre de mangue (*Mangifera indica*), le beurre de Murumuru (*Astrocaryum murumuru*), le beurre de Kokum (*Garcinia Indica*), le beurre d'Ucuuba (*Virola sebifera*), le beurre de Tucuma, le beurre de Painya (Kpangnan) (*Pentadesma butyracea*), le beurre de café (*Coffea arabica*), le beurre d'abricot (*Prunus Armeniaca*), le beurre de Macadamia (*Macadamia Temifolia*), le beurre de pépin de raisin (*Vitis vinifera*), le beurre d'avocat (*Persea gratissima*), le beurre d'olives (*Olea europaea*), le beurre d'amande douce (*Prunus amygdalus dulcis*), le beurre de cacao (*Theobroma cacao*), le beurre de tournesol, le beurre sous le nom INCI *Astrocaryum Murumuru Seed Butter*, le beurre sous le nom INCI *Theobroma Grandiflorum Seed Butter*, le beurre sous le nom INCI *Irvingia Gabonensis*

Kernel Butter, les esters de jojoba (mélange de cire et d'huile de jojoba hydrogénée) (nom INCI : Jojoba esters), les esters éthyliques de beurre de karité (nom INCI : Shea butter ethyl esters), et leurs mélanges.

11. Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 8 à 10, dans laquelle les composés gras pâteux sont choisis dans le groupe constitué de la lanoline et de ses dérivés, tels que les C10-30 Cholesterol/Lanosterol Esters, les composés siliconés polymères, les copolymères de (méth)acrylates d'alkyles ayant de préférence un groupement alkyle en C8-C30, les oligomères homo- et copolymères d'esters vinyliques ayant des groupements alkyles en C8-C30, les oligomères homo- et copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C8-C30, les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C2-C50, les copolymères d'éthylène-oxyde et / ou de propylène-oxyde avec des alkylènes-oxydes à longue chaîne en C6-C30, les esters de diglycérol, le propionate d'arachidyle, les esters de phytostérol, les polyesters non réticulés résultant de la polycondensation entre un diacide ou un polyacide carboxylique linéaire ou ramifié en C4-C50 et un diol ou un polyol, l'ester résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique tel qu'un mono-, di-, ou tri-isostéarate d'huile de ricin hydrogénée, un mélange de stérols de soja et de pentaérythritol oxyéthyléné (5 OE) oxypropyléné (5 OP), et leurs mélanges.

12. Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 8 à 11, dans laquelle les agents gélifiants lipophiles sont choisis parmi les silices, les argiles, les hectorites éventuellement modifiées, les esters de dextrine, les polyamides ou les polyamides siliconés, les amides de l'acide L-glutamique ou de l'acide aspartique, l'acide hydroxystéarique, les copolymères blocs hydrocarbonés comprenant au moins une unité styrène, et de préférence le dibutyl lauroyl glutamide et le dibutyl éthylhexanol glutamide, la résine polyamide-8, le palmitate de dextrine, le myristate de dextrine, le glycéryle

béhénate/eicosadioate, les polymères à base d'huile de ricin et de triglycérides caprylique/caprique, et leurs mélanges.

- 13.** Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle les agents gélifiants hydrophiles sont choisis parmi les polysaccharides naturels ou de synthèse, de préférence l'agar-agar, la gomme de gellane, la gomme de xanthane, les carraghénanes, la cellulose et ses dérivés telles que l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose, l'amidon de maïs, les carboxyméthyl éthers de cellulose, les copolymères à base d'éther bis-décyltétradécéth-20, et leurs mélanges, et plus préférentiellement parmi les polysaccharides naturels tels que l'agar-agar, la gomme de gellane, la gomme de xanthane, et leurs mélanges.
- 14.** Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 13, dans laquelle les sphéroïdes anhydres et / ou la phase continue aqueuse comprennent au moins un pigment et / ou une nacre, et de préférence au moins un pigment organique ou inorganique.
- 15.** Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 14, dans laquelle les sphéroïdes anhydres et / ou la phase continue aqueuse, et de préférence les sphéroïdes, comprennent au moins un filtre UV.
- 16.** Composition cosmétique solide selon la revendication 15, dans laquelle le filtre UV est choisi parmi la benzophénone-3, la benzophénone-4, l'éthylhexyl salicylate, l'octocrylène, le méthoxycinnamate d'octyle, l'homosalate, le polysilicone-15, le diéthylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate, le bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, les pigments d'oxyde de titane ou de zinc, l'acide phénylbenzimidazole sulfonique, une dispersion de nanotitane ou de nanozinc, et leurs mélanges.

- 17.** Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 16, dans laquelle les sphéroïdes et / ou la phase continue aqueuse, et de préférence les sphéroïdes, comprennent au moins un parfum.
- 18.** Composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 17, dans laquelle les sphéroïdes représentent de 10 à 80% en poids, de préférence de 20 à 70% en poids, et encore plus préférentiellement de 30 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique solide.
- 19.** Procédé de préparation d'une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a- préparation d'une composition de phase continue aqueuse liquide par mélange, sous agitation, de préférence à une température allant de 50 à 110°C, d'au moins un agent gélifiant hydrophile dans de l'eau,
 - b- préparation d'une composition liquide de sphéroïdes par mélange, sous agitation, de préférence à une température allant de 50 à 110°C, d'au moins un agent structurant lipophile dans au moins une huile hydrocarbonée et / ou une huile siliconée,
 - c- injection lente, sous forme de gouttelettes, de la composition liquide de sphéroïdes obtenue à l'issue de l'étape b- dans un mélangeur, de préférence en T_é ou en croix, dans lequel la composition de phase continue aqueuse liquide obtenue à l'issue de l'étape a- circule en continue,
 - d- à la sortie du mélangeur, récupération de la composition obtenue à l'issue de l'étape c- comprenant des sphéroïdes anhydres dispersés et en suspension dans la phase continue aqueuse, et
 - e- refroidissement à température ambiante de la composition obtenue à l'issue de l'étape d-, pour obtenir une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18.

- 20.** Utilisation d'une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18 pour le maquillage et / ou le soin de la peau du corps et / ou du visage, et notamment des lèvres.
- 21.** Stick caractérisé en ce qu'il comprend une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18.
- 22.** Gel solide coulé dans un boîtier ou un godet caractérisé en ce qu'il comprend une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18.
- 23.** Rouge à lèvres caractérisé en ce qu'il comprend une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18.
- 24.** Fond de teint caractérisé en ce qu'il comprend une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18.
- 25.** Stick solaire caractérisé en ce qu'il comprend une composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18.
- 26.** Procédé de maquillage et / ou de soin de la peau du corps et / ou du visage, et notamment des lèvres, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a'- prélèvement d'une quantité de composition cosmétique solide selon l'une des revendications 1 à 18, en quantité nécessaire pour réaliser au moins une application, et
 - b'- application de la composition cosmétique solide prélevée lors de l'étape a'- sur la peau du corps et / ou du visage, et notamment des lèvres.

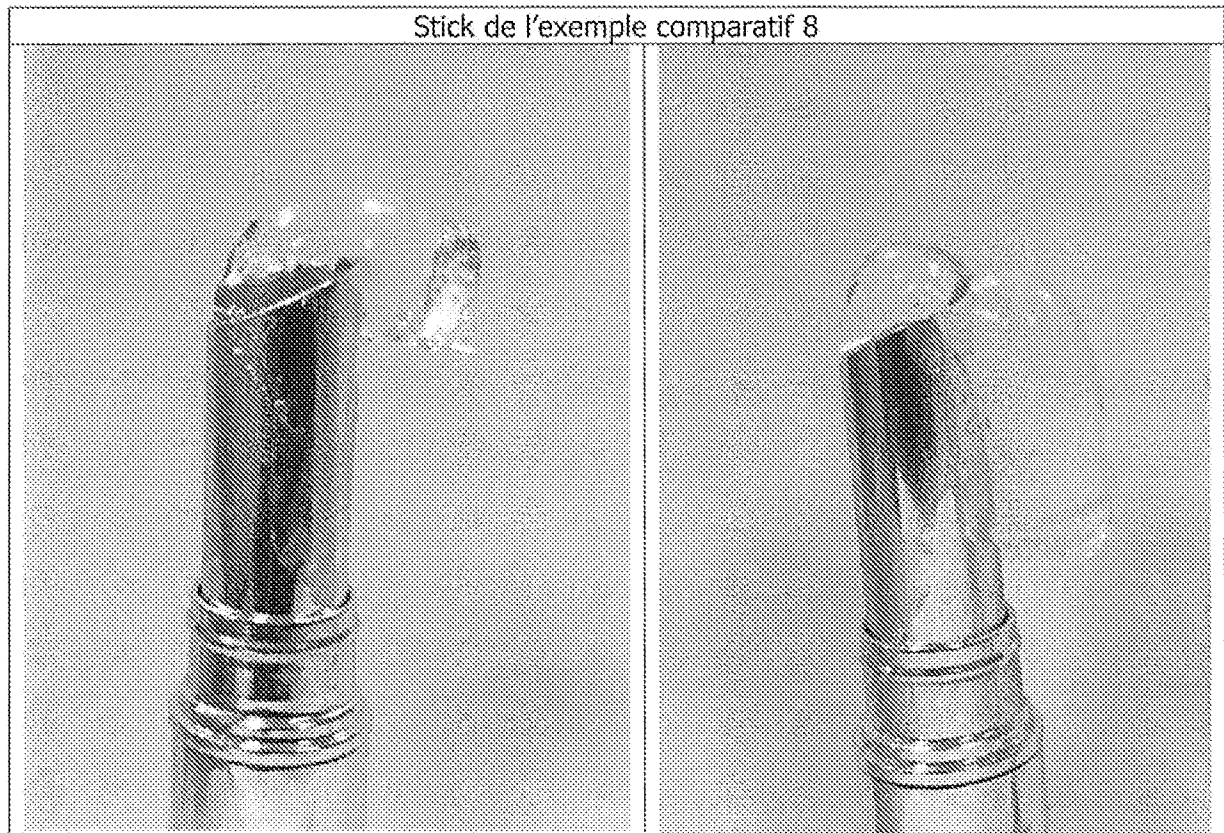


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053286**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

A61K 8/02(2006.01)i; **A61K 8/04**(2006.01)i; **A61Q 1/02**(2006.01)i; **A61Q 1/06**(2006.01)i; **A61Q 13/00**(2006.01)i;
A61Q 17/04(2006.01)i; **A61Q 19/00**(2006.01)i; **A61K 8/06**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K; A61Q

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2649608 A1 (OREAL [FR]) 18 January 1991 (1991-01-18) cited in the application	1-3,5-9,13,17,20,26
Y	page 1 - page 4; examples 8B,8C,10,11 page 5, lines 10-11 page 7, line 3	1-26
X	FR 2779962 A1 (IOUALALEN KARIM [FR]) 24 December 1999 (1999-12-24)	1-9,12,14,15, 17,18,20,26
Y	pages 1-3; example 9 page 5, lines 41-42,50 page 6, line 40 page 7, lines 1-17	1-26
X	EP 0452202 A1 (OREAL [FR]) 16 October 1991 (1991-10-16)	1-9,14-16,20,22,24,26
Y	page 2 page 3, line 18 - page 4, line 29; claim 1; examples B,D,F page 5, lines 20-30,48-52	1-26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 April 2020

Date of mailing of the international search report

20 April 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Sala, Nathalie

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053286**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0531192 A1 (OREAL [FR]) 10 March 1993 (1993-03-10)	1-9,11,13,15-17,20,22,26
Y	page 2, line 20 - line 30 page 2, line 47 - line 57; claim 3; examples 1-4 page 3, line 29 - page 4, line 28 page 5, lines 26-30	1-26
X	WO 2015155639 A1 (RED GOLD AGAROSE CORP [PA]) 15 October 2015 (2015-10-15) page 1 - page 2; example 2 pages 3,4,9	1,3-9,13,18,20,26
Y	FR 2795000 A1 (OREAL [FR]) 22 December 2000 (2000-12-22) page 1 - page 3 page 6, line 27 - line 47; examples	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/053286

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	2649608	A1	18 January 1991	AR	247981	A1	31 May 1995
				AT	95050	T	15 October 1993
				AU	631439	B2	26 November 1992
				CA	2020918	A1	13 January 1991
				DE	69003631	D1	04 November 1993
				DE	69003631	T2	27 January 1994
				EP	0412865	A1	13 February 1991
				ES	2060104	T3	16 November 1994
				FR	2649608	A1	18 January 1991
				JP	3217056	B2	09 October 2001
				JP	H0348604	A	01 March 1991
FR	2779962	A1	24 December 1999	AT	302614	T	15 September 2005
				AU	4151099	A	05 January 2000
				CA	2341580	A1	23 December 1999
				DE	69926862	T2	01 June 2006
				DK	1030687	T3	16 January 2006
				EP	1030687	A2	30 August 2000
				ES	2247804	T3	01 March 2006
				FR	2779962	A1	24 December 1999
				US	6572892	B1	03 June 2003
				WO	9965448	A2	23 December 1999
EP	0452202	A1	16 October 1991	AT	97567	T	15 December 1993
				AU	630026	B2	15 October 1992
				CA	2039773	A1	06 October 1991
				DE	69100670	D1	05 January 1994
				EP	0452202	A1	16 October 1991
				ES	2060316	T3	16 November 1994
				FR	2660554	A1	11 October 1991
				JP	2971611	B2	08 November 1999
				JP	H05345706	A	27 December 1993
				US	5532000	A	02 July 1996
				US	5569465	A	29 October 1996
EP	0531192	A1	10 March 1993	DE	69204788	D1	19 October 1995
				DE	69204788	T2	02 May 1996
				EP	0531192	A1	10 March 1993
				ES	2078704	T3	16 December 1995
				FR	2680685	A1	05 March 1993
WO	2015155639	A1	15 October 2015	NONE			
FR	2795000	A1	22 December 2000	AU	6286700	A	09 January 2001
				BR	0006825	A	05 June 2001
				CA	2340040	A1	28 December 2000
				EP	1104284	A1	06 June 2001
				FR	2795000	A1	22 December 2000
				JP	2003502356	A	21 January 2003
				KR	20010072742	A	31 July 2001
				MX	PA01001682	A	08 April 2002
				WO	0078280	A1	28 December 2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053286

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61K8/02 A61K8/04 A61Q1/02 A61Q1/06 A61Q13/00 A61Q17/04 A61Q19/00 A61K8/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A61K A61Q		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 649 608 A1 (OREAL [FR]) 18 janvier 1991 (1991-01-18) cité dans la demande	1-3,5-9, 13,17, 20,26
Y	page 1 - page 4; exemples 8B,8C,10,11 page 5, lignes 10-11 page 7, ligne 3	1-26
X	FR 2 779 962 A1 (IOUALALEN KARIM [FR]) 24 décembre 1999 (1999-12-24)	1-9,12, 14,15, 17,18, 20,26
Y	pages 1-3; exemple 9 page 5, lignes 41-42,50 page 6, ligne 40 page 7, lignes 1-17	1-26
	----- -/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 avril 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/04/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Sala, Nathalie

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 452 202 A1 (OREAL [FR]) 16 octobre 1991 (1991-10-16)	1-9, 14-16, 20,22, 24,26
Y	page 2 page 3, ligne 18 - page 4, ligne 29; revendication 1; exemples B,D,F page 5, lignes 20-30,48-52 -----	1-26
X	EP 0 531 192 A1 (OREAL [FR]) 10 mars 1993 (1993-03-10)	1-9,11, 13, 15-17, 20,22,26
Y	page 2, ligne 20 - ligne 30 page 2, ligne 47 - ligne 57; revendication 3; exemples 1-4 page 3, ligne 29 - page 4, ligne 28 page 5, lignes 26-30 -----	1-26
X	WO 2015/155639 A1 (RED GOLD AGAROSE CORP [PA]) 15 octobre 2015 (2015-10-15) page 1 - page 2; exemple 2 pages 3,4,9 -----	1,3-9, 13,18, 20,26
Y	FR 2 795 000 A1 (OREAL [FR]) 22 décembre 2000 (2000-12-22) page 1 - page 3 page 6, ligne 27 - ligne 47; exemples -----	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053286

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2649608	A1	18-01-1991	AR 247981 A1	31-05-1995
			AT 95050 T	15-10-1993
			AU 631439 B2	26-11-1992
			CA 2020918 A1	13-01-1991
			DE 69003631 D1	04-11-1993
			DE 69003631 T2	27-01-1994
			EP 0412865 A1	13-02-1991
			ES 2060104 T3	16-11-1994
			FR 2649608 A1	18-01-1991
			JP 3217056 B2	09-10-2001
			JP H0348604 A	01-03-1991
FR 2779962	A1	24-12-1999	AT 302614 T	15-09-2005
			AU 4151099 A	05-01-2000
			CA 2341580 A1	23-12-1999
			DE 69926862 T2	01-06-2006
			DK 1030687 T3	16-01-2006
			EP 1030687 A2	30-08-2000
			ES 2247804 T3	01-03-2006
			FR 2779962 A1	24-12-1999
			US 6572892 B1	03-06-2003
			WO 9965448 A2	23-12-1999
EP 0452202	A1	16-10-1991	AT 97567 T	15-12-1993
			AU 630026 B2	15-10-1992
			CA 2039773 A1	06-10-1991
			DE 69100670 D1	05-01-1994
			EP 0452202 A1	16-10-1991
			ES 2060316 T3	16-11-1994
			FR 2660554 A1	11-10-1991
			JP 2971611 B2	08-11-1999
			JP H05345706 A	27-12-1993
			US 5532000 A	02-07-1996
			US 5569465 A	29-10-1996
EP 0531192	A1	10-03-1993	DE 69204788 D1	19-10-1995
			DE 69204788 T2	02-05-1996
			EP 0531192 A1	10-03-1993
			ES 2078704 T3	16-12-1995
			FR 2680685 A1	05-03-1993
WO 2015155639	A1	15-10-2015	AUCUN	
FR 2795000	A1	22-12-2000	AU 6286700 A	09-01-2001
			BR 0006825 A	05-06-2001
			CA 2340040 A1	28-12-2000
			EP 1104284 A1	06-06-2001
			FR 2795000 A1	22-12-2000
			JP 2003502356 A	21-01-2003
			KR 20010072742 A	31-07-2001
			MX PA01001682 A	08-04-2002
			WO 0078280 A1	28-12-2000