

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 035 588**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : **15 53861**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/72 (2016.01), A 61 K 8/49, A 61 Q 1/00**

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② **Date de dépôt** : 29.04.15.

③③ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 04.11.16 Bulletin 16/44.

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

⑥③ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

**Demande(s) d'extension** :

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

⑦② **Inventeur(s)** : COLINET ISABELLE et LABOUREAU JULIEN.

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

⑦④ **Mandataire(s)** : CABINET NONY.

⑤④ **COMPOSITION TOPIQUE POUR AMELIORER LA DUREE DANS LE TEMPS D'UN EFFET IMMEDIAT DE MAQUILLAGE ET/OU DE SOIN.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition, notamment cosmétique, pour une application topique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :

(A) au moins un composé photoréticulable comportant au moins un groupe photodimérisable activé possédant au moins une double liaison activée ;

(B) de l'amidon particulaire à l'état gonflé ; et

(C) au moins un système plastifiant comprenant au moins un polyalkylène glycol en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> et au moins un polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> distinct d'un polyalkylène glycol.

FR 3 035 588 - A1



La présente invention concerne le domaine du maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, en particulier de la peau, des lèvres, des cheveux et/ou des ongles, et vise plus particulièrement à proposer une nouvelle technologie permettant d'accroître significativement la durée dans le temps d'un effet immédiat de maquillage et/ou de soin.

5 L'amélioration en termes de durée dans le temps des effets immédiats de maquillage et/ou de soin au niveau des matières kératiniques relève d'un souci constant.

A ce jour, les solutions techniques proposées ne permettent pas d'assurer un maintien de ces effets immédiats au-delà de quelques heures. L'altération observée dans le temps est généralement due à des manifestations physiologiques, le cas échéant liées à des  
10 phénomènes environnementaux, à l'image par exemple de la sécrétion de sébum, de sueur ou encore des contraintes mécaniques générées par le mouvement répétés des muscles faciaux sous-cutanés.

Par ailleurs, les performances de certains additifs, notamment dédiés au soin, pourraient être optimisées, notamment en prévenant leur dégradation prématurée par  
15 exemple au contact d'un milieu aqueux (sueur, larmes, ...).

Un des moyens actuellement proposés pour prolonger dans le temps un effet immédiat de maquillage et/ou de soin consiste à former sur la matière kératinique un film apte à résister à l'eau et au stress mécanique. Un tel film peut être formé par un réseau physiquement ou chimiquement réticulé.

20 Toutefois, un réseau réticulé physiquement est, d'une manière générale, moins résistant à l'eau et au stress mécanique qu'un réseau réticulé chimiquement. Quant au réseau réticulé chimiquement, plus résistant, il requiert le plus souvent la mise en œuvre d'un catalyseur de réticulation. Il peut notamment s'agir d'un agent oxydant de type peroxyde, et donc agressif, et/ou d'une élévation de la température. Les films dérivant  
25 d'une réticulation photochimique s'avèrent donc plus intéressants sous réserve que leur formation ne nécessite pas de photo-initiateur ou une stimulation à forte énergie.

Récemment, les inventeurs ont constaté qu'un polymère photoréticulable portant au moins un groupe stilbazolium ou styrylazolium, très sensible à la lumière,

s'avère tout particulièrement avantageux pour former, de manière simple (faible niveau d'énergie requis, absence de photo-initiateur) et en totale innocuité, un film réticulé, élastique et rémanent en surface d'une matière kératinique. Le document US 2013/317416 propose une composition injectable contenant un polymère photoréticulable à des fins de  
 5 comblements des rides et de camouflage des imperfections du relief de la peau. Toutefois, cette composition, destinée à être injectée, ne vise pas à répondre aux problématiques d'élaboration d'un film rémanent, élastique et résistant en surface d'une matière kératinique.

La présente invention a précisément pour objet de proposer une nouvelle  
 10 formulation apte à former, après photo-réticulation, un film permettant de répondre efficacement à l'ensemble de ces attentes.

Selon un premier aspect, l'invention a pour objet une composition, notamment cosmétique, pour une application topique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :

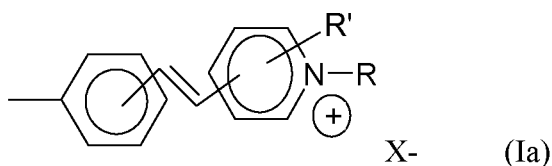
15 (A) au moins un composé photoréticulable fonctionnalisé par une ou plusieurs fonctions hydroxyle, et comportant au moins un groupe photodimérisable activé possédant au moins une double liaison activée ;

(B) de l'amidon particulaire à l'état gonflé; et

20 (C) au moins un système plastifiant comprenant au moins un polyalkylène glycol en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> et au moins un polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> distinct d'un polyalkylène glycol.

Avantageusement, le/les groupe(s) photodimérisable(s) du composé photoréticulable (A) selon l'invention est/sont choisi(s) parmi :

a) le(s) groupe(s) photodimérisable(s) portant une fonction stylobazolium de formule (Ia) ou (Ib) :

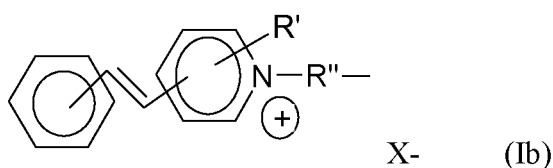


où:

- R représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et

5 - X<sup>-</sup> désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ;



où

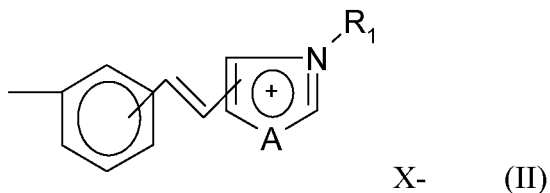
10 - R'' désigne un radical alkylène divalent ayant de 2 à 8 atomes de carbone,

- R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et

- X<sup>-</sup> ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente ;

ou

15 b) les groupes photodimérisables portant une fonction styrylazolium de formule (II) :



dans laquelle :

- R1 désigne l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- A désigne un atome de soufre, un atome d'oxygène, ou un groupement NR' ou C(R')<sub>2</sub>, R' ; avec R' représentant l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R' représentant de préférence l'atome d'hydrogène ; et

5 - X- ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins un additif (D), notamment tel que défini ci-après.

10 Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un film réticulé, notamment cosmétique, en particulier pour le maquillage et/ou le soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, obtenu par réticulation photochimique à la lumière naturelle ou artificielle d'une composition selon l'invention.

15 Selon une première variante de réalisation, le(s) composé(s) dont on cherche à améliorer la rémanence dans le temps de l'effet immédiat de maquillage et/ou de soin associé peut/peuvent être déjà présent(s) dans une composition selon l'invention. Il s'agit notamment d'un additif (D) tel que défini ci-après.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, comprenant au moins les étapes consistant à :

20 (i) appliquer en surface de ladite matière kératinique, une couche d'au moins une composition selon l'invention ; et

(ii) exposer tout ou partie de la surface de la couche formée en étape (i) à des conditions propices à une réticulation photochimique pour former un film réticulé en surface de ladite matière kératinique.

25 Egalement, et selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé cosmétique pour améliorer la rémanence dans le temps, notamment sur une durée supérieure à 4 heures, de préférence supérieure à 8 heures, l'adhésion à la matière kératinique et la résistance à l'eau et aux contraintes mécaniques (frottements) d'une

composition cosmétique, notamment de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

(i) l'incorporation extemporanée à ladite composition cosmétique :

5 (A) d'au moins un composé photoréticulable tel que défini ci-dessus ;

(B) d'amidon particulaire à l'état gonflé; et

(C) d'au moins un système plastifiant tel que défini ci-dessus ; et

(ii) l'application en surface de ladite matière kératinique d'une couche du mélange obtenu en étape (i) ; et

10 (iii) exposition en tout ou partie de cette surface à des conditions propices à une réticulation photochimique pour former un film réticulé en surface de ladite matière kératinique.

De préférence, les composés (A) à (C) peuvent être incorporés à la composition cosmétique sous la forme d'un mélange.

15 Selon une seconde variante de réalisation, le(s) composé(s) dont on cherche à améliorer la rémanence dans le temps de l'effet immédiat de maquillage et/ou de soin associé peut/peuvent être déjà présent(s) sur une matière kératinique.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition selon l'invention, pour former un film en surface d'une matière  
20 kératinique préalablement revêtue d'une composition cosmétique distincte.

Comme il ressort de ce qui suit, un film selon l'invention présente des propriétés améliorées en termes de rémanence dans le temps, notamment sur une durée supérieure à 4 heures, de préférence supérieure à 8 heures, d'adhésion à la matière kératinique, de résistance à l'eau et aux contraintes mécaniques (frottements) et de  
25 déformations mécaniques réversibles.

Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé cosmétique pour améliorer la rémanence dans le temps, notamment sur une durée supérieure à 4 heures, de préférence supérieure à 8 heures, et la résistance à l'eau et aux contraintes mécaniques (frottements) d'une première composition cosmétique, notamment de maquillage et/ou de soin, préalablement appliquée en surface d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

(i) recouvrir ladite première composition cosmétique préalablement appliquée en surface d'une matière kératinique d'une couche d'au moins une deuxième composition selon l'invention ; et

(ii) exposer tout ou partie de la surface de la couche formée en étape (i) à des conditions propices à une réticulation photochimique de ladite deuxième composition pour former un film réticulé en surface de ladite première composition.

Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention concerne un ensemble de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, comprenant au moins :

- une première composition dédiée à procurer un effet de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, notamment la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles,
- une deuxième composition selon l'invention, différente de la première composition ci-dessus ; et
- optionnellement, au moins un organe dédié au mélange et/ou à l'application séquentielle ou extemporanée desdites première et deuxième compositions en surface de ladite matière kératinique.

## **(A) COMPOSE PHOTORETICULABLE**

Les composés photoréticulables considérés selon l'invention comportent au moins un groupe photodimérisable activé possédant au moins une double liaison activée.

Le nombre moyen de doubles liaisons activées par molécule de composé est de préférence supérieur à 1, en particulier supérieur à 2, et mieux encore supérieur à 3.

Par « groupement photodimérisable », on entend, au sens de la présente invention, un groupement chimique conduisant à des réactions de photodimérisation sous irradiation.

Par photodimérisation, on entend, au sens de la présente invention une réaction chimique entre deux doubles liaisons (de type 2 + 2) ou deux paires de doubles liaisons (de type 4 + 4), et plus particulièrement entre deux doubles liaisons (de type 2 + 2).

Ainsi, la double liaison considérée selon l'invention, lorsqu'elle est photostimulée ou en d'autres termes soumise à un rayonnement spécifique, généralement UV, s'avère apte à réagir avec une autre double liaison par cyclisation.

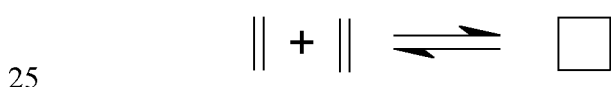
Comme détaillé ci-après, les doubles liaisons interagissant sont de préférence des fonctions éthyléniques, c'est-à-dire de type  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

Au sens de l'invention, la double liaison considérée est dite activée. Cette caractérisation signifie que la double liaison est photodimérisable spontanément en réponse à un photostimuli, sans requérir la présence obligatoire d'un photoinitiateur ou d'un initiateur chimique.

Par conséquent, une composition selon l'invention est avantageusement dénuée de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

L'activation de la double liaison destinée à se dimériser est communément induite par la présence à proximité de celle-ci, généralement en position alpha, d'un groupe électroattracteur, tel que par exemple un noyau aromatique à l'image d'un phényle.

Le cas d'une réaction entre deux doubles liaisons peut se schématiser de la manière suivante :



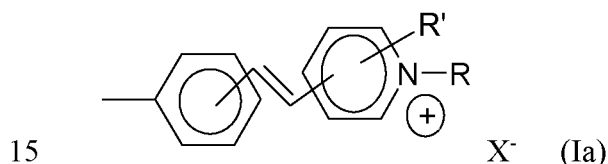
Ces réactions de photodimérisation sont définies dans le document *Advanced Organic Chemistry*, J Marck, 4th édition, Wiley Interscience, NY 1992, p 855.

Les matériaux possédant des groupements photodimérisables selon l'invention présentent l'avantage d'être stables vis à vis de l'oxygène, de l'humidité, et de la chaleur, et de conduire à une réticulation réversible.

En outre, les groupements photodimérisables selon l'invention sont très photosensibles. Par conséquent, une irradiation même de faible énergie conduit à une réticulation rapide et efficace du matériau, ce qui, dans le cas d'une application en cosmétique, induit une irradiation de courte durée et de faible énergie qui n'entraîne pas de dégradation des matières kératiniques.

Les groupements photodimérisables activés utilisables selon l'invention sont choisis parmi :

a) les groupes photodimérisables portant une fonction stylbazolium de formule (Ia) ou (Ib) :



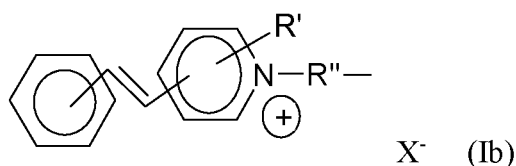
où

- R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence, R représente l'atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un hydroxyéthyle, préférentiellement, R est un groupe méthyle ;

- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence, R' représente l'atome d'hydrogène ; et

- X<sup>-</sup> désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates,

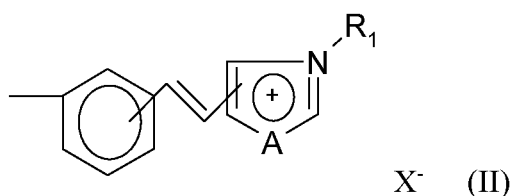
p-toluènesulfonates, de préférence,  $X^-$  est un ion choisi parmi les ions chlorures, méthylsulfates, préférentiellement,  $X^-$  est l'ion méthylsulfate.



où

- 5                   -  $R''$  désigne un radical alkylène (divalent) ayant de 2 à 8 atomes de carbone, de préférence,  $R''$  désigne un radical alkylène (divalent) ayant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- $R'$  représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_4$ , avec de préférence  $R'$  représentant l'atome d'hydrogène ; et
- $X^-$  ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia)
- 10 précédente.

b) les groupes photodimérisables portant une fonction styrylazolium de formule (II) :

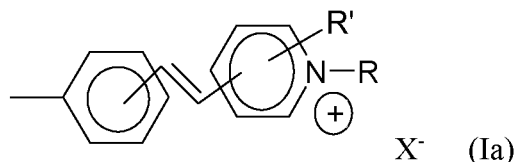


dans laquelle :

- 15                   -  $R_1$  désigne l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ;
- $A$  désigne un atome de soufre, un atome d'oxygène, ou un groupement  $NR'$  ou  $C(R')_2$ ,  $R'$  ; avec  $R'$  représentant l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R'$  représentant de préférence l'atome d'hydrogène ; et
- 20                   -  $X^-$  ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente.

De tels groupements chimiques possèdent des doubles liaisons activées, de sorte que la photodimérisation de ces doubles liaisons se déclenche spontanément dans le domaine de l'UVA, sans nécessiter de photoinitiateur.

5 Selon un mode de réalisation préférée, les groupements photodimérisables utilisables selon l'invention portent une fonction stylbazolium de formule (Ia) :



où

- R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 10 - R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et
- X<sup>-</sup> désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates et p-toluènesulfonates.

15 Le composé photoréticulable dérive de la fonctionnalisation d'un squelette naturel, de préférence polymérique, par au moins un groupe photodimérisable.

Cette fonctionnalisation relève des compétences de l'homme de l'art.

Ces squelettes polymériques sont de préférence choisis parmi les polymères naturels tels que les polysaccharides et les polymères synthétiques tels que le polyvinylacétate partiellement ou totalement hydrolysé et l'alcool polyvinylique (PVA).

20 Avantageusement, dans les compositions de l'invention, le composé comportant au moins un groupement photodimérisable dérive d'un polymère ou d'un copolymère hydrocarboné dont le motif ou au moins l'un des motifs de répétition est porteur d'au moins un groupe hydroxyle. Ce composé est de préférence choisi parmi l'alcool polyvinylique, le polyvinylacétate totalement ou partiellement hydrolysé et les

polysaccharides choisis parmi le sulfate de chondroïtine, le kératane, le sulfate de kératane, l'héparine, le sulfate d'héparine, le xanthane, la carraghénane, le chitosane, la cellulose et ses dérivés, l'alginate, l'amidon, le dextrane, le pullulane, le galactomannane et leurs sels biologiquement acceptables, ainsi que leurs dérivés.

5 Plus avantageusement encore, ce composé se présente sous la forme de particules, en particulier de particules dispersées. Ainsi, dans ce dernier cas, les particules de polymère sont très préférentiellement des particules d'alcool polyvinylique, de préférence ayant une taille comprise entre 0,1 et 5  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ .

10 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le composé photoréticulable selon l'invention peut porter une ou plusieurs fonction(s) cyclisable(s) selon une réaction 2/2, sensible(s) à l'irradiation lumineuse, en particulier en l'absence de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

15 De préférence, un composé photoréticulable comprend au moins un motif photodimérisable doté d'une double liaison activée photodimérisable, porté par un polymère de type polyvinylacétate partiellement ou totalement hydrolysé, un polysaccharide ou un alcool polyvinylique.

20 En ce qui concerne les composés ayant des groupes photodimérisables portant une fonction stylbazolium, ils sont obtenus par réaction du polymère considéré avec une entité chimique comportant un groupe de formule (Ia) ou (Ib).

De préférence, l'entité chimique comportant un groupe (Ia) porte un groupe réactif W de type aldéhyde ou acétal.

En d'autres termes, cette entité chimique répond à la formule générale W-A, avec A désignant le groupe (Ia).

25 Comme entités chimiques pouvant être utilisées pour greffer des groupements de type styrylpyridinium, on peut notamment citer les sels quaternaires de 2-(4-formylstyryl)-pyridinium, 4-(4-formyl-styryl)-pyridinium, 2-(3-formylstyryl)-pyridinium, N-méthyl-2-(4-formylstyryl)pyridinium, N-méthyl-3-(4-formylstyryl)-pyridinium,

N-methyl-2-(3-formylstyryl)-pyridinium, N-methyl-2-(2-formylstyryl)pyridinium, N-ethyl-2-(4-formyl-styryl)-pyridinium, N-(2-hydroxyethyl)-2-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-methyl-4-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-methyl-4-(3-formylstyryl)-pyridinium.

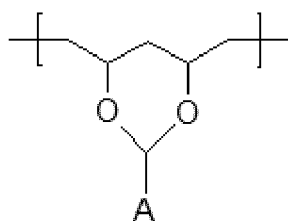
5 Les sels quaternaires de pyridinium peuvent être des sels chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthosulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonates. De telles entités chimiques sont décrites dans GB-A-2030575.

Comme exemples d'entités, on peut citer le 4-(4-formylphényléthényl)1-  
10 méthylpyridinium methosulfate, le 1-(3-ethoxycarbonylméthyl)-4-[2-(4-formylphényl)éthényl]pyridinium bromide, le 1-(methoxycarbonylpropyl)-4-[2-(4-formylphényl)éthényl]pyridinium bromide. De telles entités sont décrites dans US 2007/0112094.

De préférence, on utilise le n-méthyl-4-(4-formylstyryl)pyridinium  
15 methylsulfate (RN= 74401-04-0), notamment commercialisé par la société WAKO.

Avantageusement, les entités chimiques de formule W-A réagissent avec un polymère de type alcool polyvinylique ou polyvinyl acétal comme décrit dans les documents cités précédemment.

Par exemple, un polymère greffé polyvinyl alcool comportant des motifs de  
20 structure suivante est ainsi obtenu :



Des polymères alcool polyvinyliques greffés de groupement styrylpyridinium  
25 sont notamment décrits dans la publication Ichimura K et al, Preparation and Characteristics of photocross-linkable poly(vinyl alcohol), Journal of polymer science, polymer chemistry edition, Vol 20, 1419-1432 (1982).

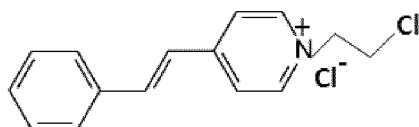
Les polymères peuvent être obtenus par réaction d'alcool polyvinylique ou polyvinylacétate partiellement hydrolysé avec des sels de styrylpyridinium à groupe formyl ou acétal tels que décrits dans GB-A-2030575, WO 96/29312, US 5061603, GB-A-2076826, EP-A-092901.

5 Des polymères de cellulose greffés de groupements styrylpyridinium sont notamment décrits dans US 2007/0112094.

De préférence, l'entité chimique comportant un groupe (Ia) porte un groupe réactif qui est un atome de chlore.

10 Dans cette variante, l'entité chimique répond à une formule générale Cl-A', avec A' désignant le groupe (Ia).

Comme entité chimique de type Cl-A', on utilise de préférence celle de formule :



15 Avantageusement, le composé photoréticulable comprenant les groupes (Ib) est avantageusement obtenu par réaction de l'entité Cl-A' avec le polysaccharide choisi parmi ceux définis précédemment, en présence d'eau.

Pour leur part, les composés ayant des groupes photodimérisables portant une fonction styrylazolium sont obtenus par réaction du polymère avec une entité chimique comportant un groupe de formule (II).

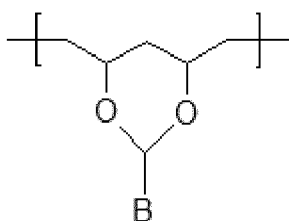
20 De préférence, l'entité chimique comportant un groupe (II) porte un groupe réactif W de type aldéhyde ou acétal.

En d'autres termes, l'entité chimique répond à une formule générale W-B, avec B désignant le groupe (II).

Comme entités chimiques pouvant être utilisées pour greffer des groupements de type styrylazolium, on peut citer celles décrites dans EP-A-313220.

Avantageusement, ces entités chimiques de formule W-B réagissent avec un polymère de type alcool polyvinylique ou polyvinyl acétal comme décrit dans les documents cités précédemment.

Un polymère greffé polyvinyl alcool comportant des motifs de structure suivante est ainsi obtenu :



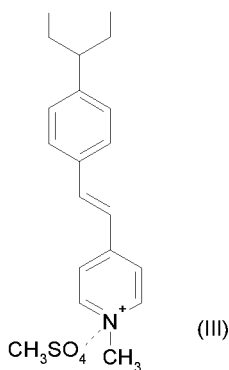
10

Des polymères alcool polyvinylique greffés de groupement styrylazolium sont notamment décrits dans EP-A-313220. Dans ce document, ces polymères peuvent être obtenus par réaction d'alcool polyvinylique ou polyvinylacétate partiellement hydrolysé avec des sels de styrylazolium à groupe aldéhyde ou acétal.

De préférence, le polymère porteur de groupement(s) photodimérisable(s) se présente sous la forme de particules, en particulier de particules dispersées.

Ainsi, dans ce dernier cas, les particules de polymère sont très préférentiellement des particules d'alcool polyvinylique.

Ainsi, selon une variante de réalisation, le composé photoréticulable est un alcool polyvinylique (PVA) fonctionnalisé en partie par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s) et une ou plusieurs fonction(s) de formule (III) :

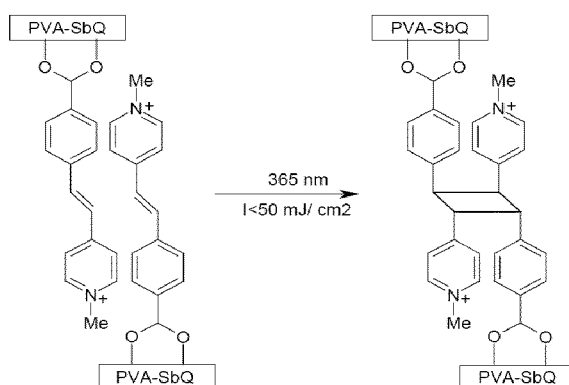


25

Le degré de polymérisation de l'alcool polyvinylique peut être compris entre 100 et 5000.

Avantageusement, le polymère a un taux de substitution, en % de fonctions de formule (Ia), (Ib) ou (II) telle que définie ci-dessus, pouvant être compris entre 0,1 et 25.

- 5 Le schéma suivant représente une variante où le polymère est le PVA-SbQ (polymère de type alcool polyvinylique PVA portant quelques fonctions hydrolysées et quelques fonctions greffées par des entités stylybazoliums), qui est apte à réticuler sous l'effet de la lumière, comme illustré ci-après.



- 10 Ces matériaux sont particulièrement appréciés car ils ne nécessitent pas de photoinitiateur et réagissent à une lumière visible ou à un rayonnement pouvant comporter à la fois une lumière UV et une lumière visible, en particulier une faible dose d'UV.

- 15 A titre d'exemple, on peut citer le PVA-SbQ (Poly(vinyl alcohol) avec groupes pendants N-méthyl styryl pyridinium sous forme de sel méthylsulfate, commercialisé sous la référence MQ2012 par la société MURAKAMI, notamment sous forme d'une dispersion à 13,3 % en poids dans l'eau, par exemple de CAS number : 107845-59-0.

Selon une autre variante de réalisation, le composé photoréticulable est figuré par un polysaccharide qui est fonctionnalisé par des groupements photodimérisables.

- 20 Il peut notamment s'agir d'un polysaccharide pouvant notamment être choisi parmi le sulfate de chondroïtine, le kératane, le sulfate de kératane, l'héparine, le sulfate d'héparine, le xanthane, la carraghénane, le chitosane, la cellulose et ses dérivés, l'alginate,

l'amidon, le dextrane, le pullulane, le galactomannane et leurs sels biologiquement acceptables.

Le degré de fonctionnalisation est bien entendu ajusté pour pouvoir conférer le degré de réticulation recherché pour le film dédié à être formé par photoréticulation à une source UV, notamment une lumière naturelle ou artificielle, d'une composition selon l'invention, et notamment requis lors de l'étape (ii) du procédé de l'invention.

Selon l'invention, le degré de fonctionnalisation en motif photodimérisable est au moins de 0,1 %, voire au moins de 0,5 %, voire au moins de 2 %.

Comme précisé précédemment, dans une composition selon l'invention, les groupes photodimérisables sont portés de préférence par un polymère de type polyvinylacétate, un alcool polyvinylique ou un polysaccharide.

De préférence, dans une composition selon l'invention, les groupes photodimérisables sont portés par un alcool polyvinylique.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le(s) composé(s) photoréticulable(s) (A) selon la présente invention est/sont représenté(s) par un alcool polyvinylique (PVA) fonctionnalisé en partie par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s) et un ou plusieurs groupes photodimérisables portant une fonction stylobazolium ou styrylazolium.

Le composé photoréticulable peut être véhiculé dans un milieu physiologiquement acceptable et en particulier un milieu aqueux voire de l'eau pure.

Le composé photoréticulable peut posséder un poids moléculaire moyen en nombre allant de 2000 à 500 000, de préférence de 2000 à 100 000, et mieux 2000 à 20 000.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé photoréticulable peut être choisi parmi les polymères ou oligomères polyuréthanes et/ou polyurées porteurs de groupements (méth)acrylate, en particulier les oligomères (méth)acrylate polyuréthane.

De tels polyuréthanes/polyurées à groupes acrylates sont commercialisés par exemple sous la dénomination EBECRYL<sup>®</sup> par la société CYTEC (EBECRYL<sup>®</sup> 210 : masse molaire 1500, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 230 : masse molaire 5000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 270 : masse molaire 1500, 5 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 8402 : masse molaire 1000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 8804 : masse molaire 1300, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 220 : masse molaire 1000, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 1290 : masse molaire 1000).

On peut également citer les polyuréthanes aliphatiques acrylate hydrosolubles 10 commercialisés sous les dénominations UCECOAT<sup>®</sup> 6558 et UCECOAT<sup>®</sup> 6569, et les polyuréthanes acrylate en dispersion aqueuse commercialisés sous les dénominations commerciales UCECOAT<sup>®</sup> 7571, UCECOAT<sup>®</sup> 7578, UCECOAT<sup>®</sup> 7655 UCECOAT<sup>®</sup> 7674 UCECOAT<sup>®</sup> 7689, et UCECOAT<sup>®</sup> 7699 par la société CYTEC.

Ces composés sont aptes à réticuler lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement 15 comportant au moins une lumière UV.

A titre d'exemple, on peut citer le diuréthane méthacrylate (INCI : Di-HEMA trimethylhexyl dicarbamate).

La composition peut contenir un unique polymère photoréticulable portant des fonctions de nature différentes ou non.

On peut aussi utiliser un mélange de polymères photoréticulables ayant des 20 fonctions différentes.

En conséquence, les réactions peuvent s'effectuer entre deux groupements photodimérisables de même nature chimique ou non.

Les doubles liaisons activées peuvent réagir sur une autre double liaison de 25 même nature chimique ou réagir avec une autre double liaison de nature chimique différente.

Le composé photoréticulable peut être soluble ou dispersé dans la composition mise en œuvre pour son administration.

De préférence, le composé photoréticulable considéré selon l'invention est choisi parmi les polymères aptes à photoréticuler selon une réaction de cycloaddition 2+2, en particulier les polymères porteurs de fonctions stylbazolium.

5 Selon une variante de réalisation préférée, un composé photoréticulable (A) selon l'invention peut être mis en œuvre dans une composition selon l'invention sous la forme d'une dispersion aqueuse d'un polymère de type polyvinylacétate partiellement saponifié (hydrolysé) et portant des groupes stylbazoliums, mis en présence, notamment mélangé, avec des particules de polyvinylacétate.

10 A titre d'exemple de produits commerciaux de ce type, on peut citer le PVA-SbQ (Poly(vinyl alcohol) with pendent pyridinium (and) polyvinyl acetate (PVAc)), commercialisé sous les références EMULSION AD-V5 F1PB et EMULSION AD-V5-10 F1PB par la société MURAKAMI, notamment sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de PVA-SbQ, dont le taux est compris entre 10,7 % et 11 %, de particules de PVAc à 3,56 % et dont le pourcentage en eau est compris entre 85,2 % et 85,6 %.

15 Les particules de polyvinylacétate (PVAc) peuvent être présentes dans une teneur supérieure à 2 % en poids, de préférence supérieure à 3 %, voire être comprises entre 1 % et 10 % en poids, par rapport au poids total de composé(s) photoréticulable(s) (A) les comprenant.

20 Plus particulièrement, le(s) composé(s) photoréticulable(s) (A) selon l'invention est/sont du PVA-SbQ (Poly(vinyl alcohol) tel que décrit(s) ci-dessus plastifié(s) avec des particules de polyvinylacétate (PVAc).

Selon un mode de réalisation particulier, une composition selon la présente invention peut comprendre de 0,1 % à 5 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3,5 % en poids de composé(s) photoréticulable(s) (A), par rapport au poids total de la composition

25 Comme détaillé ci-dessus, l'invention découle plus particulièrement de l'observation surprenante par les inventeurs que la rémanence, de même que les propriétés mécaniques, d'un film dérivant de la réticulation d'un composé photoréticulable (A) tel que défini ci-dessus, peuvent être significativement améliorées sous réserve que cette

réticulation soit conduite en présence d'amidon particulaire à l'état gonflé et d'un système plastifiant particulier.

### **(B) AMIDON PARTICULAIRE A L'ETAT GONFLE**

5 Les amidons sont des macromolécules sous forme de polymères constitués de motifs élémentaires qui sont des unités anhydroglucose (dextrose), liées par liaisons  $\alpha(1,4)$ , de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Le nombre de ces motifs et leur assemblage permettent de distinguer l'amylose, molécule formée d'environ 600 à 1000 molécules de glucose chaînées linéairement, et l'amylopectine, polymère ramifié tous les 25 résidus glucoses  
10 environ (liaison  $\alpha(1,6)$ ). La chaîne totale peut faire entre 10000 et 100000 résidus glucoses.

L'amidon est décrit en particulier dans « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3ème édition, volume 21, pages 492-507, Wiley Interscience, 1983 ».

15 Les proportions relatives d'amylose et d'amylopectine, ainsi que leur degré de polymérisation, varient en fonction de l'origine botanique des amidons. En moyenne, un échantillon d'amidon natif est constitué d'environ 25 % d'amylose et de 75 % d'amylopectine.

20 Les molécules d'amidons utilisés dans la présente invention peuvent avoir comme origine botanique les céréales ou encore les tubercules. Ainsi, les amidons sont par exemple choisis parmi les amidons de maïs, de riz, de manioc, de tapioca, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois. On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus.

Ces amidons se présentent généralement sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide, dont la taille des particules élémentaires va de 1 à 100 microns.

25 Dans la présente invention, l'amidon est mis en œuvre sous une forme particulaire à l'état gonflée et non éclatée.

Un amidon à l'état gonflé selon l'invention est un amidon dont plus de 80 % de ces particules gonflées possèdent un diamètre supérieur à 30 microns, et plus particulièrement supérieur à 100 microns. Ainsi, la taille des particules gonflées et non éclatées peuvent varier de 10 à 300  $\mu\text{m}$ , et de préférence de 20 à 60  $\mu\text{m}$ .

5 Ce gonflement peut également être caractérisé par un pouvoir de gonflement Q qui peut être avantageusement compris entre 10 et 30 ml/g, de préférence entre 15 et 25 ml (volume de liquide absorbé)/g de matériau particulaire sec.

Au regard de ce gonflement du à la pénétration de molécule d'eau au sein des particules d'amidon, ce dernier présente une meilleure affinité pour l'eau. Qui plus est, au regard de sa structure souple et de sa structure chimique, il participe efficacement à la cohésion du film via l'établissement d'interactions physiques avec les chaînes du/des composé(s) photoréticulable(s) (A), en particulier les chaînes de PVA-SbQ.

Les amidons convenant à la présente invention sous forme gonflée peuvent être choisis parmi les amidons natifs, les amidons modifiés, et leurs mélanges.

15 Les amidons natifs peuvent être choisis parmi les amidons de maïs, de riz, de manioc, de tapioca, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois, et leurs mélanges.

Les amidons natifs sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations C\*Amilogel<sup>TM</sup>, Cargill Gel<sup>TM</sup>, C\* Gel<sup>TM</sup>, Cargill Gum<sup>TM</sup>, 20 DryGel<sup>TM</sup>, C\*Pharm Gel<sup>TM</sup> par la société Cargill, sous la dénomination Amidon de maïs par la société Roquette, et sous la dénomination Tapioca Pure par la société National Starch.

Les amidons modifiés peuvent être modifiés par une ou plusieurs des réactions suivantes : pré-gélatinisation, dégradation (hydrolyse acide, oxydation, dextrinisation), 25 substitution (estérification, étherification), réticulation (estérification), blanchiment ou hydrophobisation.

Les amidons modifiés sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations C\*Tex-Instant (adipate pré-gélatinisé), C\*StabiTex-Instant

(phosphate pré-gélatinisé), C\*PolarTex-Instant (hydroxypropylé pré-gélatinisé), C\*Set (hydrolyse acide, oxydation), C\*size (oxydation), C\*BatterCrisp (oxydation), C\*DrySet (dextrinisation), C\*TexTM (adipate de diamidon acétylé), C\*PolarTexTM (phosphate de diamidon hydroxypropylé), C\* StabiTexTM (phosphate de diamidon, phosphate de diamidon acétylé) par la société Cargill, par les phosphates de diamidon ou des composés riches en phosphate de diamidon comme le produit proposé sous les références PREJEL VA-70-T AGGL (phosphate de diamidon de manioc hydroxypropylé gélatinisé) ou PREJEL TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou PREJEL 200 (phosphate de diamidon de manioc acétylé gélatinisé) par la Société AVEBE ou STRUCTURE ZEA de NATIONAL STARCH (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).

Les amidons convenant à l'invention peuvent également être choisis parmi les amidons réticulés (notamment par la diméthylène urée, l'épichlorhydrine ou un groupe acétyle), les amidons modifiés par estérification (notamment par des groupes anhydrides octénylesuccinique), les carboxyméthyléther d'amidon, les glycolates d'amidon, les amidons hydroxypropylés, les amidons modifiés par des groupes ou des chaînes hydrophobes (notamment par des chaînes alkyles C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>).

Il est à la portée de l'homme de l'art de disposer d'un amidon particulière à l'état gonflé. Généralement, un tel amidon peut être obtenu par chauffage d'un amidon natif ou modifié en présence d'un solvant, de préférence l'eau, à une température comprise entre 65 et 110°C, de préférence entre 90 et 105 °C, et de préférence sur une durée comprise entre 1H30 et 10H00, et plus particulièrement entre 4H00 et 8H00.

A titre d'amidons particuliers (B) ou de précurseur d'amidon particulière gonflé convenant à l'invention, peuvent notamment être cités :

- les amidons décrits précédemment, le cas échéant modifiés par une ou plusieurs des réactions suivantes : pré-gélatinisation, dégradation (hydrolyse acide, oxydation, dextrinisation), substitution (estérification, étherification), réticulation (estérification), blanchiment ou hydrophobisation,

- les amidons greffés par un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère) et notamment par le polyacrylate de sodium, tels que par exemple ceux

commercialisés sous la dénomination Sanfresh ST-100MC par la société Sanyo Chemical Industries ou Makimousse 25, Makimousse 12 par la société Daito Kasei (nom INCI Sodium polyacrylate Starch) ;

5 - les amidons hydrolysés greffés par un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère) et notamment le copolymère acryloacrylamide/acrylate de sodium, comme par exemple ceux commercialisés sous les dénominations Water Lock A-240, A-180, B-204, D-223, A-100, C-200, D-223, par la société Grain Processing (nom INCI : Starch/acrylamide/sodium acrylate copolymer) ;

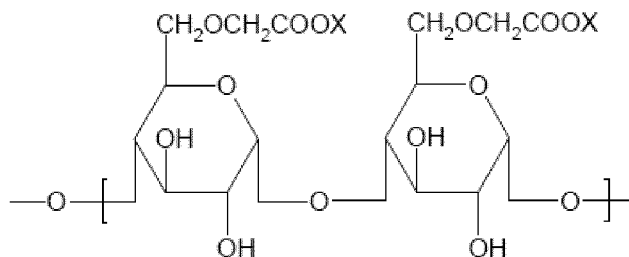
10 - les polymères à base d'amidon, de gomme et de dérivé cellulosique, tels que celui contenant de l'amidon et de la carboxyméthylcellulose de sodium, comme par exemple celui commercialisé sous la dénomination Lysorb 220 par la société Lysac ;

- les amidons greffés par au moins un groupement carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sur au moins une fonction alcool de l'amidon, comme décrit ci-après ; et

- leurs mélanges.

15 Egalement, un amidon particulière gonflé selon l'invention peut dériver d'un carboxyalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) d'amidon, dits encore ci-après « carboxyalkylamidon ». Ces composés sont obtenus par greffage de groupements carboxyalkyles sur une ou plusieurs fonctions alcool de l'amidon, notamment par réaction d'amidon et de monochloroacétate de sodium en milieu alcalin.

20 Les carboxyalkylamidons sont avantageusement mis en œuvre sous la forme de sels et notamment de sels de métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, NH<sub>4</sub>, d'un ammonium quaternaire ou d'une amine organique telle que la mono, di ou triéthanolamine. Les carboxyalkyles en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) amidon sont avantageusement dans le cadre de la présente invention des carboxyméthylamidons. Les carboxyméthylamidons comprennent de  
25 préférence des motifs de formule suivante :



5 dans laquelle X, lie ou non de manière covalente au motif carboxylique, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, NH<sub>4</sub>, un ammonium quaternaire ou une amine organique telle que par exemple telle que la mono, di ou triéthanolamine.

De préférence, X désigne un cation Na<sup>+</sup>. Les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence les carboxyalkylamidons non pré-gélatinisés. Les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence les carboxyalkylamidons réticulés, partiellement ou totalement.

10 D'une manière générale, un carboxyalkylamidon réticulé possède par opposition à un carboxyalkylamidon non réticulé, une viscosité augmentée, contrôlable et de stabilité accrue. La réticulation permet ainsi de diminuer les phénomènes de synérèse et d'augmenter la résistance du gel aux effets de cisaillement.

15 Les carboxyalkylamidons considérés selon l'invention sont plus particulièrement des carboxyalkylamidons de pommes de terre. Ainsi, les carboxyalkylamidons utilisables selon la présente invention sont de préférence des sels de sodium de carboxyalkylamidon, en particulier un sel de sodium de carboxyméthylamidon de pomme de terre vendus notamment sous la dénomination PRIMOJEL<sup>®</sup> par la société DMV International ou GLYCOLYS<sup>®</sup> et GLYCOLYS<sup>®</sup> LV par la Société Roquette.

20 Selon un mode particulier, on utilisera les carboxyméthylamidons de pomme de terre vendus notamment sous la dénomination GLYCOLYS<sup>®</sup> par la Société Roquette. Ainsi, le gel PRIMOJEL<sup>®</sup> à 10 % en poids de carboxyalkylamidon de pomme de terre et sel de sodium dans l'eau, contient plus de 80 % de particules gonflées de cet amidon ayant un diamètre supérieur à 50 microns, et plus particulièrement supérieur à 100 microns.

Selon une variante de réalisation préférée de l'invention, ces particules sont mises en œuvre pour la préparation des compositions selon l'invention, dans cet état particulaire gonflé. Pour se faire, ces particules sont avantageusement mises en œuvre sous la forme d'un gel aqueux soit préparé préalablement soit déjà disponible commercialement.

5 Les gels considérés selon l'invention sont avantageusement translucides.

Par exemple, un gel de carboxyméthylamidon comme le PRIMOJEL<sup>®</sup> qui est à une concentration de 10 % en poids peut être ajusté à la concentration requise avant d'être utilisé pour préparer la composition attendue.

Avantageusement, une composition selon l'invention peut comprendre de  
10 0,1 % à 10% en poids, de préférence de 0,5 % à 5 % en poids, plus particulièrement de 1 % à 3 % en poids d'amidon particulaire gonflé (B) exprimé en matière sèche, par rapport au poids total de la composition.

En fait, comme il ressort des exemples ci-après, l'obtention d'un film satisfaisant à l'ensemble des exigences discutées ci-dessus implique de combiner la mise  
15 en œuvre du composé photoréticulable (A) et des particules gonflées d'amidon (B) avec un système plastifiant spécifique.

### **(C) SYSTEME PLASTIFIANT**

Le système plastifiant (C) requis selon l'invention comprend au moins un  
20 polyalkylène glycol en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> et au moins un polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> distinct d'un polyalkylène glycol.

Il a notamment été observé par les inventeurs que la présence d'un tel système plastifiant dans une composition selon l'invention est avantageuse pour renforcer les qualités mécaniques du film ; en effet, un phénomène de cassure du film réticulé a été  
25 observé en l'absence d'un tel système plastifiant.

Le polyalkylène glycol en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> contribue en outre à l'amélioration de la capacité du film à se déformer selon un mode réversible. En d'autres termes, il semble lui conférer une certaine élasticité et donc des propriétés de déformabilité.

### **Polyalkylene glycol en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>**

Un polyalkylène glycol au sens de la présente invention présente la formule suivante OH-(Alk-O)<sub>x</sub>-H avec :

5 - Alk désignant un groupe alkyle comprenant de 2 à 5 atomes de carbone, de préférence de 2 à 3 atomes de carbone, et

- x désignant un entier compris entre 3 et 50, de préférence entre 4 et 20.

De préférence, un polyalkylène glycol conforme à l'invention peut présenter une masse molaire égale ou supérieure 200g/mol, de préférence supérieure à 250 g/mol, et mieux supérieure à 350 g/mol.

10 De préférence, un polyalkylène glycol conforme à l'invention peut être choisi parmi le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, et leurs mélanges, de préférence le polyéthylène glycol et notamment le PEG-8 ou le Polyglycol-400.

15 Une composition selon l'invention peut avantageusement comprendre de 0,1 % à 3 % en poids, de préférence de 0,25 % à 2 % en poids, et mieux de 0,5 à 1,75 % en poids de polyalkylène glycol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, par rapport au poids total de la composition.

### **Polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>**

20 Par « polyol », il faut comprendre, au sens de la présente invention, toute molécule organique comportant au moins deux groupements hydroxyle libres. Cette molécule, au sens de la présente invention, peut être de nature oligomérique mais dans tous les cas est non assimilable à un polymère tel que le polyalkylène glycol détaillé ci-dessus.

25 De préférence, un polyol convenant à l'invention peut présenter une masse molaire inférieure à 200 g/mol, de préférence inférieure à 140 g/mol, et mieux inférieure à 100 g/mol.

De préférence, un polyol conforme à la présente invention est présent sous forme liquide à température ambiante.

Un polyol convenant à l'invention peut être un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant sur la chaîne alkyle au moins deux  
5 fonctions OH, en particulier au moins trois fonctions OH.

Les polyols convenant avantageusement pour la formulation d'une composition selon la présente invention sont ceux présentant notamment de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence de 3 à 4 atomes de carbone.

Avantageusement, un polyol selon l'invention peut être choisi parmi, le  
10 pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le 1,3 propanediol, le butylène glycol, l'isoprène glycol, le pentylène glycol, l'héxylène glycol, le glycérol, le pentanediol-1,5, le dipropylèneglycol..., le diglycérol, le xylitol et ses stéréoisomères, le sorbitol et ses stéréoisomères, l'isonitol et ses stéréoisomères, et leurs mélanges.

15 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit polyol est choisi parmi le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le glycérol, les diglycérols, et leurs mélanges.

Selon un autre mode particulier, la composition de l'invention comprend au moins du glycérol.

20 Une composition selon l'invention peut avantageusement comprendre de 0,1 % à 20 % en poids, de préférence de 2 % à 8 % en poids, et mieux de 2,5 % à 7,5 % en poids de polyol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, par rapport au poids total de la composition.

De préférence, le système plastifiant (C) d'une composition selon l'invention peut avantageusement comprendre un rapport pondéral « polyalkylène glycol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>/  
25 polyol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>» compris entre 0,05 et 0,5, de préférence entre 0,1 et 0,3.

Il a en outre été constaté une relation de proportionnalité entre le taux de composé(s) photoréticulable(s) (A) et le système plastifiant (C).

Avantageusement, une composition selon l'invention associe au moins un composé(s) photoréticulable(s) (A) et un système plastifiant (C) tel que définis ci-dessus dans un rapport pondéral « composé(s) photoréticulable(s) (A)/système plastifiant (C) » compris entre 0,1 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,4.

- 5 Le respect d'un tel rapport pondéral permet d'améliorer encore les propriétés du film résultant de la photoréticulation d'une composition selon l'invention en termes de résistance à la déformation et de propriétés mécaniques réversibles.

### **COMPOSITION SELON L'INVENTION**

- 10 Comme exposé ci-avant, une composition selon l'invention est cosmétique et destinée à une application topique. Elle contient par conséquent un milieu physiologiquement acceptable.

- Au sens de la présente invention, on entend par « milieu physiologiquement acceptable » un milieu compatible avec les matières kératiniques comme la peau, les 15 lèvres, les muqueuses, les cils, les cheveux, les sourcils et les ongles, notamment la peau.

Comme il ressort de ce qui précède, une composition selon l'invention comprend une phase aqueuse formée en tout ou partie par l'eau susceptible d'être apportée par la formulation du/des composé(s) photoréticulable(s) (A) et/ou de l'amidon particulaire gonflé (B).

- 20 Cette phase aqueuse peut comprendre, outre de l'eau, au moins un solvant miscible à l'eau tel que les alcools. Les alcools peuvent être choisis parmi les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et de préférence choisis parmi l'éthanol, le propanol et l'isopropanol.

- La phase aqueuse peut être présente dans une composition selon l'invention en une teneur allant de 2 % à 99,9 % en poids, notamment de 5 % à 98 % en poids, de 25 préférence allant de 10 % à 97 % en poids, et mieux de 75 à 96 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Une composition selon l'invention peut se présenter sous diverses formes galéniques normalement utilisées en cosmétique.

5 Ainsi, elle peut se présenter sous la forme d'une solution aqueuse, hydroalcoolique, de préférence sous la forme d'une solution aqueuse, d'une dispersion du type lotion ou sérum, d'un gel, d'une émulsion liquide obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), d'une suspension ou d'une émulsion de consistance molle ou d'une micro-émulsion, de préférence d'une émulsion liquide obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E).

10 Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles connues de l'homme de l'art.

Ces compositions peuvent avantageusement constituer notamment des crèmes pour le visage, pour les mains ou pour le corps, des laits corporels, des lotions, gels ou mousses, des masques ou encore des patchs.

15 Les compositions utilisables selon l'invention peuvent aussi être conditionnées sous forme d'une composition pour aérosol comprenant également un agent propulseur sous pression.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de base de maquillage pour le maquillage.

20 Une composition de ce type peut avoir la forme d'un produit de soin ou de maquillage du visage et/ou du corps, et être conditionnée par exemple sous forme de crème en pot ou de fluide en tube ou en flacon pompe.

Selon un autre mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'un fond de teint.

25 De telles compositions sont notamment préparées selon les connaissances générales de l'homme de l'art.

Une composition selon l'invention est plus particulièrement dédiée à être appliquée sur la peau du visage, du cou et des mains, mais peut également être appliquée sur le corps, les cheveux ou les ongles.

5 De fait, une composition selon l'invention est appliquée en couche sur le support considéré, notamment une matière kératinique telle que décrite ci-dessus. L'épaisseur de ladite couche est celle couramment considérée par les utilisateurs avec une composition cosmétique classique. Notamment, une composition selon l'invention, lorsqu'elle est appliquée sur une matière kératinique, peut avoir une épaisseur comprise entre 50 nm et 100  $\mu$ m.

10 Une composition selon l'invention peut bien entendu comprendre un grand nombre des composants classiquement considérés en formulation galénique sous réserve que ces composés n'altèrent pas la formation du film par réticulation ni les propriétés recherchées pour ce film.

15 Ainsi, une composition selon l'invention peut comprendre au moins une phase grasse, comprenant notamment des huiles, des gommes ou des cires usuellement utilisées dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

20 Une telle composition peut en outre contenir des additifs habituels (également désignés additif(s) (D)) dans le domaine cosmétique, tels que les gélifiants hydrophiles ou lipophiles, les épaississants, les conservateurs, les antioxydants, les solvants, les parfums, les charges, les pigments, les colorants, les absorbeurs d'odeur, les agents de pH et les actifs.

25 Comme évoqué précédemment, une composition selon l'invention et plus particulièrement le film qui en découle s'avère en outre intéressant pour véhiculer un certain nombre de composés dont on cherche à pérenniser l'efficacité au niveau de la matière kératinique en surface de laquelle est formé le film.

Ainsi, une composition selon l'invention peut en outre avantageusement comprendre au moins un additif (D), en particulier choisi parmi les actifs cosmétiques ; les pigments naturels ou minéraux, modifiés ou non ; les charges ; les colorants les polysaccharides ; et leurs mélanges.

Une composition selon l'invention peut avantageusement comprendre de 0,01 % à 40 % en poids, de préférence de 0,1% à 30 % en poids, en particulier de 1 % à 10 % en poids d'additif(s) (D), par rapport au poids total de la composition.

5 Ces additifs, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse ou dans la phase aqueuse. En tout état de cause, ces additifs, ainsi que leurs proportions, seront choisis de manière à ne pas nuire aux propriétés recherchées d'une composition selon l'invention, et notamment aux qualités du film réticulé obtenu après photoréticulation d'une composition selon l'invention.

### **Actifs cosmétiques**

10 Comme indiqué ci-dessus, un additif (D) au sens de la présente invention peut être, notamment, un actif cosmétique. A titre d'actif cosmétique convenant à la présente invention, on peut notamment citer:

- les agents anti-âge/anti-rides,
- les agents hydratants,
- 15 - les agents anti-pollution et/ou anti-radicalaires,
- les agents agissant sur la microcirculation,
- les agents agissant sur le métabolisme énergétiques des cellules,
- l'acide hyaluronique,
- les agents anti-glycation,
- 20 - les inhibiteurs de NO-synthase,
- les agents stimulant la synthèse de macromolécules dermiques ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation,
- les agents stimulant la prolifération des fibroblastes et/ou des kératinocytes ou stimulant la différenciation des kératinocytes,

- les agents myorelaxants (agents dermorelaxants et/ou les agents dermo-décontractants),

- les agents tenseurs,

- les agents desquamants,

5 - les agents dépigmentants ou propigmentants,

- les actifs anti-séborrhée et anti P-acnes,

- les antioxydants et les agents anti-radicaux libres,

- les agents apaisants, et

- leurs mélanges.

10 La quantité d'actif(s) cosmétique(s) dépend bien évidemment de la nature de l'actif et de l'effet recherché, mais celui/ceux-ci représente(nt) généralement de 0,01 à 10 %, voire de 0,1 à 5 %, ou même de 0,001 à 30 % du poids total de la composition.

Avantageusement, il s'agit d'un actif cosmétique à l'image par exemple d'un agent hydratant, d'un actif anti-rides, d'un agent tenseur ou, d'un agent anti-radicalaires.

15 Avantageusement, il s'agit d'une charge cosmétique apportant des effets optiques (à titre d'exemples flouteur, matifiant ou lumineux) et/ou coloriels.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne une composition, notamment cosmétique, pour une application topique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :

20 (A) au moins un composé photoréticulable tel que défini ci-dessus ;

(B) de l'amidon particulaire à l'état gonflé tel que défini ci-dessus;

(C) au moins un système plastifiant tel que défini ci-dessus; et

(D) au moins un additif représenté par un acide hyaluronique ou un de ses fragments.

Le rapport pondéral « composé(s) photoréticulable(s) (A)/acide hyaluronique ou un de ses fragments » peut être compris entre 0,01 et 3, de préférence entre 0,05 et 1,5.

Selon l'invention, l'acide hyaluronique possède de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 500 Da à 10 MDa, et plus particulièrement allant de 2 KDa à 2 MDa.

Selon l'invention, un fragment d'acide hyaluronique possède de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 500 Da à 10 MDa, et plus particulièrement allant de 20 KDa à 2 MDa peut aussi être avantageusement considéré dans le cadre de l'invention un sel d'acide hyaluronique. Parmi les sels d'acide hyaluronique, on peut notamment citer les sels de sodium, les sels de potassium, les sels de zinc, les sels d'argent, et leurs mélanges.

Plus particulièrement, comme sels d'acide hyaluronique, on peut citer le hyaluronate de potassium et le hyaluronate de sodium, de préférence le hyaluronate de sodium.

De préférence, comme acide hyaluronique convenant à la présente invention, on peut citer ceux vendus sous la dénomination Restylane<sup>®</sup> par le Laboratoire Q-Med, sous la dénomination Surgiderm<sup>®</sup> par le Laboratoire Cornéal, et les fragments d'acide hyaluronique commercialisés par la société SOLIANCE.

## **FILM RETICULE**

Comme indiqué précédemment, une composition selon l'invention est dédiée à former un film réticulé, notamment cosmétique, en particulier pour le maquillage et/ou le soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles.

Ce film est obtenu par réticulation photochimique résultant d'une exposition sous UV, notamment à la lumière naturelle ou artificielle, d'une composition selon l'invention, comme détaillée ci-après.

Un film réticulé selon l'invention possède de préférence une épaisseur comprise entre 50 nm et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 25 nm et 50  $\mu\text{m}$ . Un film selon l'invention est avantageux, notamment, en ce qu'il est très résistant à l'eau.

En revanche, et comme il ressort des exemples ci-après, un film selon l'invention peut toutefois être enlevé par un nettoyage avec un démaquillant conventionnel.

### **EXPOSITION UV**

Une composition selon l'invention, pour l'obtention d'un film réticulé, nécessite au moins une étape d'exposition de tout ou partie de la surface de la couche résultant de l'application d'une composition selon l'invention à des conditions propices à la réticulation du composé photoréticulable (A), et donc de la composition selon l'invention le comprenant.

Il appartient à l'homme du métier de choisir les conditions adéquates d'exposition, notamment au regard de la nature du/des composé(s) photoréticulable(s) (A) mis en œuvre dans la composition.

Cette exposition peut consister en l'illumination à la lumière ambiante ou avec une source de lumière artificielle, de la surface de ladite couche.

La lumière ambiante ou artificielle peut émettre un rayonnement dans le visible et/ou dans l'UV. De préférence, elle émet au moins une proportion de rayonnement dans l'UV, par exemple une proportion d'UV d'au moins 2 % de l'éclairement énergétique total de la lumière ambiante.

Selon un mode de réalisation particulier, l'exposition comprend, voire consiste en, l'illumination à la lumière ambiante de la surface de ladite couche, en particulier pendant une durée d'au moins 1 minute.

La durée d'exposition à la lumière ambiante peut aller plus particulièrement de 10 secondes à 30 minutes, notamment de 2 à 15 minutes.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'exposition comprend, voire consiste en, l'illumination avec une source de lumière artificielle de la surface de ladite couche.

La durée d'exposition à ladite lumière artificielle peut aller de 10 secondes à 20  
5 minutes, en particulier de 30 secondes à 10 minutes.

La réticulation peut se faire à lumière naturelle ou artificielle, par exemple à l'aide d'un éclairage avec une lampe, un flash, un laser, des LEDs, par exemple sous forme d'une matrice de LEDs.

La source de lumineuse artificielle peut émettre un rayonnement dans le  
10 domaine visible et/ou un rayonnement dans l'UV.

La lumière émise peut être ou non monochromatique. La longueur d'onde de la lumière émise est de préférence centrée sur 365 nm, en particulier comprise entre 400 nm et 700 nm, et mieux entre 365 nm et 550 nm.

Avantageusement, la réticulation s'initie par simple illumination sans  
15 nécessiter de photoinitiateur.

De préférence, il s'agira d'une source de lumière artificielle émettant une énergie d'au moins  $0,2 \text{ mW/cm}^2$ , en particulier de  $0,5$  à  $20 \text{ mW/cm}^2$ , les temps d'exposition étant adaptés en conséquence.

La réticulation peut se produire avec une intensité lumineuse réduite, le  
20 système d'éclairage peut produire par exemple une intensité lumineuse inférieure à  $50 \text{ mJ/cm}^2$  ou même à  $10 \text{ J/cm}^2$ .

La double caractéristique de l'absence de photoinitiateur et d'intensité lumineuse relativement faible est particulièrement avantageuse car elle permet de limiter les effets néfastes d'initiateurs agressifs ou d'exposition prolongée à une lumière intense,  
25 en particulier dans les longueurs d'onde UV.

L'homme du métier sera à même d'adapter les caractéristiques de l'illumination, en termes notamment de durée d'exposition et de longueurs d'onde du rayonnement, au regard de la nature du/des composé(s) photoréticulable(s) (A) mis en œuvre.

## 5 PROCEDES

La rémanence prolongée dans le temps d'un effet immédiat de maquillage et/ou de soin d'au moins un composé particulier, objectif précisément recherché dans la présente invention, peut se caractériser par deux variantes de réalisations différentes.

10 La première variante de réalisation se caractérise par l'application d'une unique composition selon l'invention, auquel cas ladite composition selon l'invention comprend déjà le ou les composés dédiés à procurer l'effet immédiat de maquillage et/ou de soin recherché.

15 La seconde variante de réalisation se caractérise par la mise en contact de la composition selon l'invention avec une composition annexe dont on cherche à pérenniser l'effet, par exemple de maquillage.

Cette mise en contact peut être réalisée selon deux modes de réalisation.

20 Selon un premier mode de réalisation, il est procédé à un mélange extemporané des deux compositions, c'est à dire juste avant application. A cet effet, des doses de chacune des deux compositions et à usage unique peuvent être proposées à l'utilisateur pour lui garantir la réalisation du film attendu en surface de la matière kératinique visée.

25 Selon un second mode de réalisation, la mise en contact des deux compositions se fait en surface de la matière kératinique à traiter. La composition selon l'invention est appliquée sur une matière kératinique déjà revêtue de la composition annexe et comprenant notamment au moins le ou les composés dédiés à procurer l'effet immédiat de maquillage et/ou de soin recherché.

Il découle de ce qui précède les procédés et utilisations décrits ci-après.

La présente invention concerne donc un procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, comprenant au moins les étapes consistant à :

5 (i) appliquer en surface de ladite matière kératinique, une couche d'au moins une composition selon l'invention et telle que définie ci-dessus ; et

(ii) exposer tout ou partie de la surface de la couche formée en étape (i) à des conditions propices à une réticulation photochimique pour former un film réticulé en surface de ladite matière kératinique.

10 La présente invention concerne également un procédé cosmétique pour améliorer la rémanence dans le temps, notamment sur une durée supérieure à 4 heures, de préférence supérieure à 8 heures, l'adhésion à la matière kératinique et la résistance à l'eau et aux contraintes mécaniques (frottements) d'une composition cosmétique, notamment de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

15 (i) l'incorporation extemporanée à ladite composition cosmétique :

(A) d'au moins un composé photoréticulable tel que défini ci-dessus ;

(B) d'amidon particulière à l'état gonflé tel que défini ci-dessus ; et

(C) d'au moins un système plastifiant tel que défini ci-dessus ; et

20 (ii) l'application en surface de ladite matière kératinique, d'une couche du mélange obtenu en étape (i) ; et

(iii) exposition en tout ou partie de cette surface à des conditions propices à une réticulation photochimique pour former un film réticulé en surface de ladite matière kératinique.

25 De préférence, les composés (A) à (C) sont incorporés à la composition cosmétique sous la forme d'un mélange, de préférence d'un mélange prédosé.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition selon la présente invention, pour former un film en surface d'une matière kératinique préalablement revêtue d'une composition cosmétique distincte.

5 La présente invention concerne également un procédé cosmétique pour améliorer la rémanence dans le temps, notamment sur une durée supérieure à 4 heures, de préférence supérieure à 8 heures, et la résistance à l'eau et aux contraintes mécaniques (frottements) d'une première composition cosmétique, notamment de maquillage et/ou de soin, préalablement appliquée en surface d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, ledit procédé comprenant au moins les étapes  
10 consistant à :

(i) recouvrir ladite première composition cosmétique préalablement appliquée en surface d'une matière kératinique d'une couche d'au moins une deuxième selon la présente invention ; et

(ii) exposer tout ou partie de la surface de la couche formée en étape (i) à des  
15 conditions propices à une réticulation photochimique de ladite deuxième composition pour former un film réticulé en surface de ladite première composition.

Bien entendu, dans tous les procédés selon l'invention, les conditions propices à une réticulation photochimique d'une composition selon l'invention pour former un film réticulé en surface d'une matière kératinique se rapporte à celles décrites ci-dessus.

20 La présente invention concerne également un ensemble de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles comprenant au moins :

- une première composition dédiée à procurer un effet de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, notamment la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles,

25 - une deuxième composition selon la présente invention, différente de la première composition ; et

- optionnellement, au moins un organe dédié au mélange et/ou à l'application séquentielle ou extemporanée desdites première et deuxième compositions en surface de ladite matière kératinique.

5 Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « comportant un » doit être comprise comme étant synonyme de « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.

Les expressions « compris entre... et ... » et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

10 Les exemples qui suivent sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

**EXEMPLES :****Exemple 1 : évaluation de compositions selon l'invention en termes de déformations, de résistance mécanique et d'adhérence**

5 Les six compositions selon l'invention suivantes sont préparées selon le protocole défini ci-après.

<b>Composition selon l'invention</b>	<b>Composé photoréticulable (A)*** % en poids (% en poids de matière active)</b>	<b>Amidon particulaire gonflé (B)* % en poids (% en poids de matière active)</b>	<b>Glycérine (% en poids)</b>	<b>Polyéthylène glycol** en % en poids (% en poids de matière active)</b>	<b>Eau (en % en poids)</b>
1	30 (3,2)	40 (2)	7,5	15 (1,5)	QSP 100
2	25 (2,7)	40 (2)	6,25	12,5 (1,25)	QSP 100
3	20 (2,2)	40 (2)	5	10 (1)	QSP 100
4	15 (1,6)	40 (2)	3,75	7,5 (0,75)	QSP 100
5	10 (1,1)	40 (2)	2,5	5 (0,5)	QSP 100
6	5 (0,5)	40 (2)	2,5	5 (0,5)	QSP 100

\* Amidon particulaire à l'état gonflé = amidon de maïs (teneur en amylopectine/amylose : 70/30 %) commercialisé par la société ROQUETTE résultant d'une étape préalable de chauffage 6 heures à 100 °C (i.e. solution aqueuse à 5 % en poids de matière active).

10 \*\* Composé commercialisé sous la dénomination POLYGLYCOL-400 par la société CLARIANT (i.e. solution aqueuse à 10 % en poids de matière active).

\*\*\* PVA-SbQ commercialisé sous les références EMULSION AD-V5-10 F1 PB par la société MURAKAMI

Protocole de préparation des compositions :

Les compositions ont été préparées par homogénéisation de tous les composants décrits dans le tableau ci-dessus sous agitation mécanique pendant 10 minutes,

à température ambiante dans des contenants permettant de préserver la composition de la lumière ambiante.

Pour chaque composition ci-dessus, une couche est appliquée sur un support neutre de type Skin FX (Support à base de silicone d'un diamètre de 80 mm, recouvert d'un film de polyuréthane). Cette couche, notamment en termes d'épaisseur, est similaire à une couche résultant de l'application conventionnelle d'une composition par un utilisateur.

Chaque couche est ensuite exposée à une lumière UV (UVA ( $7\text{mW}/\text{cm}^2$ ) + UVB ( $2,5\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) pendant 10 minutes (=  $5,7\text{ J}/\text{cm}^2$ ).

La réticulation complète de la couche de la composition testée a été contrôlée visuellement et sensoriellement. Cela se traduit notamment par l'absence de zone brillante et par un toucher sec.

### Résultats

Toutes les formules testées conduisent, après épandage sur support skinFX et photo-réticulation sous UV, à la formation d'un film très élastique (jusqu'à 150 % de déformation) et résistant.

Notamment, aucune déformation n'est observée après étirement, quelle que soit la direction de la contrainte (Etirement manuel du support SkinFX jusqu'à 150 % de déformation). En d'autres termes, on observe le retour à l'état initial après arrêt de la contrainte. En outre, aucune formation de bouloches après frictions du film formé (Frictions opérées à la main en effectuant une vingtaine de tours sur le film) n'est observée.

En outre, les films obtenus sont transparents, très mats et présentent tous de très bonnes propriétés d'adhérence sur le support skinFX.

Les résultats ci-dessus ont également été observés après 5-10 minutes (selon le taux de PVA-SBQ) d'une exposition sous lumière naturelle, même avec un niveau d'ensoleillement faible.

Les résultats ci-dessus ont également été observés en remplaçant le PVA-SbQ EMULSION AD-V5-10 F1 PB par le PVA-SbQ EMULSION AD-V5 F1 PB commercialisé par MURAKAMI.

5                    **Exemple 2 : évaluation d'une composition selon l'invention en termes de résistance à l'eau et à la friction**

L'exemple 2 a été réalisé à partir de la composition 3 décrite en exemple 1, à la seule différence que la composition de l'exemple 2 comprend en outre un pigment minéral à titre de composé ayant un effet immédiat de maquillage.

10                    Trois essais ont été réalisés, chacun avec la composition 3 de l'exemple 1 comprenant en outre un pigment minéral à un taux de 1 %. Pour chaque essai, le pigment considéré est respectivement (i) Metashine MT1030PS (NIPPON SHEET GLASS), (ii) Metashine MT1030GP (NIPPON SHEET GLASS) et (iii) Cosmetic Metallic powder visionnaire olive gold (ECKART).

15                    Pour chaque essai, un contrôle a été réalisé en parallèle. Ce contrôle consiste en l'application sur le support Skin FX d'une couche d'une dispersion du pigment dans l'eau à la même teneur que dans la composition contenant le composé photo-réticulable. Le dépôt ainsi formé a été laissé sécher 24 heures à température ambiante.

20                    L'ensemble des protocoles et paramètres considérés pour l'obtention et le dépôt de ladite composition sur le support Skin FX, de même que l'étape d'illumination sous UV pour l'obtention d'un film réticulé, sont identiques à ceux décrits en exemple 1 ci-dessus.

25                    Pour chaque essai, les deux supports Skin FX (i.e. essai avec composition selon l'invention et contrôle associé) ont ensuite été immergés dans un bain d'eau (support recouvert du film plongé dans 400 mL d'eau à température ambiante) pendant 40 minutes, de manière à évaluer visuellement la qualité du dépôt obtenu, notamment le reste de pigments, à l'issue de cette immersion.

En outre, pour chaque essai, les deux supports Skin FX (i.e. essai avec composition selon l'invention et contrôle associé) ont été reproduits et immergés dans un bain d'eau (400 mL d'eau à température ambiante) pendant 40 minutes et en utilisant un agitateur magnétique de manière à simuler des frictions (Utilisation d'un barreau aimanté de 70 mm déposé sur le support, avec une vitesse d'agitation de 200 tours/min). Enfin, les supports Skin FX (i.e. essai avec composition selon l'invention et contrôle associé) résultant de l'étape d'immersion dans l'eau accompagnée d'une agitation ont subis une étape de nettoyage avec une éponge humide (éponge utilisée par les esthéticiennes pour nettoyer le visage), puis un rinçage à l'eau tiède (environ 30°C) pendant 20 secondes.

## 10 Résultats

La répartition de pigment est nettement plus homogène quand il a été introduit dans la formule 3 selon l'invention. Par ailleurs, l'ajout de pigment n'a pas d'influence sur les propriétés élastiques et de résistance aux frottements du film résultant de la photoréticulation des compositions selon l'invention testées.

15 Après 40 minutes dans le bain d'eau, le dépôt de contrôle (pigment seul) a été complètement enlevé par l'eau alors que le film selon l'invention contenant du pigment ne présente aucune dégradation. Notamment, aucune présence de pigment dans le bain d'eau n'a été observée et ce, pour les trois types de pigments différents considérés.

20 Après 40 minutes dans le bain d'eau et en utilisant un agitateur magnétique, les films selon l'invention n'ont été que légèrement endommagés et apparaissent donc très résistants à l'eau et aux contraintes mécaniques, pas exemples de type frictions ou frottements. Il est même observé que ces films sont encore assez résistants pour résister à l'étape de nettoyage susmentionnée.

25 Il est toutefois précisé que les films selon l'invention peuvent être enlevés par un nettoyage avec un démaquillant destiné à retirer le maquillage waterproof, par exemple avec le produit Démaquillant Yeux Waterproof Respectissime de LA ROCHE POSAY.

En définitive, une composition selon l'invention conduit, après photoréticulation, à l'obtention d'un film réticulé très résistants à l'eau et aux frictions et donc en mesure d'améliorer significativement la rémanence dans le temps d'une

technologie à effet de maquillage ou de soin immédiat comprise au sein de ladite composition selon l'invention, tout en présentant des propriétés de déformations élastiques très satisfaisantes.

5                    **Exemple 3 : évaluation d'une composition selon l'invention vis-à-vis d'un dépôt à base de fragments d'acide hyaluronique (HAF)**

Les effets immédiats de fragments d'acide hyaluronique (HAF) sur le teint et la visibilité des pores sont connus, de même qu'une altération rapide dans le temps de ces propriétés. En outre, un dépôt de fragments d'acide hyaluronique est brillant, peu résistant  
10 à l'eau et au-dessus d'une concentration critique en HAF, conduit à la formation d'un film très rigide qui peut être à l'origine d'un inconfort pour l'utilisateur.

Sur un support Skin FX, une couche d'une solution de fragments d'acide hyaluronique (120kDa) (1 % en matière première) a été appliquée. Cette couche, notamment en termes d'épaisseur, est similaire à une couche résultant de l'application  
15 conventionnelle d'une composition par un utilisateur.

Après une évaporation totale de l'eau présente dans la solution appliquée (24 heures de séchage à température ambiante), une couche de la composition 5 décrite en exemple 1 ci-dessus est appliquée sur la couche de ladite solution à base d'HAF.

L'ensemble des protocoles et paramètres considérés pour l'obtention et le  
20 dépôt de ladite composition sur le support Skin FX, de même que l'étape d'illumination sous UV pour l'obtention d'un film réticulé, sont identiques à ceux décrits en exemple 1 ci-dessus.

**Résultats**

La composition selon l'invention conduit, après photoréticulation, à l'obtention  
25 d'un film réticulé très résistant à l'eau et aux frictions et améliorant significativement la rémanence dans le temps de l'effet de maquillage procuré par la composition préalablement appliquée contenant les fragments d'acide hyaluronique, tout en présentant des propriétés de déformations élastiques très satisfaisantes.

Par ailleurs, le film obtenu est satisfaisant en termes de brillance.

L'exemple 3 démontre donc la possibilité d'améliorer les effets immédiats de maquillage et/ou de soin d'un composé préalablement appliqué ou, en d'autres termes, lorsque ce dernier est revêtu d'une composition selon l'invention.

5

**Exemple 4 : évaluation d'une composition selon l'invention comprenant en outre de l'acide hyaluronique (HAF) à titre d'additif**

10 Les six compositions selon l'invention suivantes ont été préparées. Elles comprennent notamment des fragments d'acide hyaluronique (HAF) (120kDa) identiques à ceux décrits en exemple 3 ci-dessus.

<b>Composition selon l'invention</b>	<b>Composé photoréticulable (A) *** % en poids (% en poids de matière active)</b>	<b>Amidon particulaire gonflé (B)* % en poids (% en poids de matière active)</b>	<b>Glycérine % en poids</b>	<b>Polyéthylène glycol** % en poids (en % en poids de matière active)</b>	<b>HAF(D)**** % en poids (en % en poids de matière active)</b>
7	5 (0,5)	30 (1,5)	10	17,5 (1,75)	37,5 (9,4)
8	10 (1,1)	30 (1,5)	10	17,5 (1,75)	32,5 (8,1)
9	15 (1,6)	30 (1,5)	10	17,5 (1,75)	27,5 (6,9)
10	20 (2,2)	30 (1,5)	10	17,5 (1,75)	22,5 (5,6)
11)	25 (2,7)	30 (1,5)	10	17,5 (1,75)	17,5 (4,4)
12	30 (3,2)	30 (1,5)	10	17,5 (1,75)	12,5 (3,1)

Composés \*, \*\* et \*\*\* : voir exemple 1.

\*\*\*\* Fragments d'acide hyaluronique (120 kDa) commercialisé sous la dénomination HYACTIVE par la société SOLIANCE (à 25 % en poids de matière active).

L'ensemble des protocoles et paramètres considérés pour l'obtention et le dépôt de chaque composition selon l'invention testée sur le support Skin FX, de même que l'étape d'illumination sous UV pour l'obtention d'un film réticulé, sont identiques à ceux décrits en exemple 1 ci-dessus.

## 5 Résultats

Les compositions selon l'invention conduisent toutes, après photoréticulation, à l'obtention d'un film réticulé très résistant à l'eau et aux frictions et améliorant donc significativement la rémanence de l'acide hyaluronique sur le support, tout en présentant des propriétés de déformations élastiques très satisfaisantes.

10 Presque tous les films réticulés sont par ailleurs satisfaisant en termes de brillance (peu brillant). Les films obtenus avec les compositions 7 et 8 sont légèrement brillants du fait des taux en fragments d'acide hyaluronique plus élevés.

Tous les films testés présentent en outre une bonne adhésivité sur la peau.

15 L'exemple 4 démontre donc la possibilité d'améliorer les effets immédiats de maquillage et/ou de soin d'un composé lorsque ce dernier est mis en œuvre au sein d'une composition selon l'invention.

## REVENDICATIONS

1. Composition, notamment cosmétique, pour une application topique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable :

5 (A) au moins un composé photoréticulable comportant au moins un groupe photodimérisable activé possédant au moins une double liaison activée ;

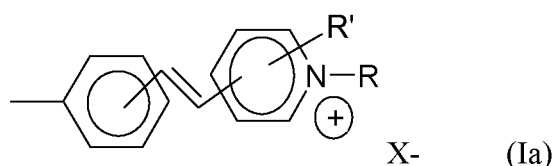
(B) de l'amidon particulaire à l'état gonflé ; et

(C) au moins un système plastifiant comprenant au moins un polyalkylène glycol en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> et au moins un polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> distinct d'un polyalkylène glycol.

10 2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé photoréticulable (A) porte une ou plusieurs fonction(s) cyclisable(s) selon une réaction 2/2, sensible(s) à l'irradiation lumineuse en l'absence de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit groupe photodimérisable activé est choisi parmi :

a) les groupes photodimérisables portant une fonction stylbazolium de formule (Ia) ou (Ib) suivante :

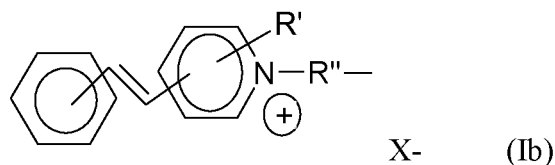


où:

20 - R représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et

- X<sup>-</sup> désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ;

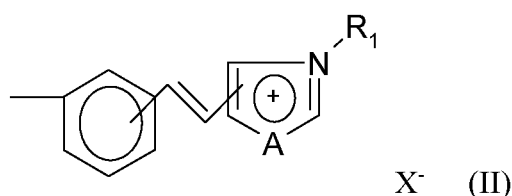


5 où

- R'' désigne un radical alkylène divalent ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et
- X<sup>-</sup> ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente ;

10 ou

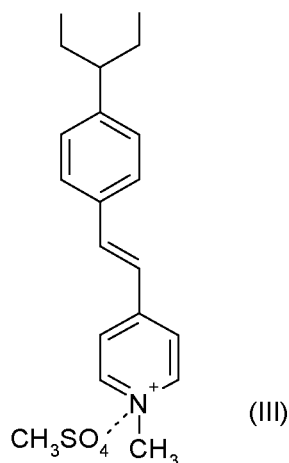
b) les groupes photodimérisables portant une fonction styrylazolium de formule (II) :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> désigne l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - A désigne un atome de soufre, un atome d'oxygène, ou un groupement NR' ou C(R')<sub>2</sub>, R' ; avec R' représentant l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R' représentant de préférence l'atome d'hydrogène ; et
  - X<sup>-</sup> ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente.
- 20

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé photoréticulable (A) est un alcool polyvinylique (PVA) fonctionnalisé en partie par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s) et une ou plusieurs fonctions de formule (III) :



5

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,1 % à 5 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3,5 % en poids de composé(s) photoréticulable(s) (A), par rapport au poids total de la composition.

10

6. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'amidon particulaire à l'état gonflé (B) ou un de ses précurseurs est/sont choisi(s) parmi :

15 - les amidons natifs choisis parmi les amidons de maïs, de riz, de manioc, de tapioca, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois, le cas échéant modifiés par une ou plusieurs réaction(s) choisie(s) parmi la pré-gélatinisation, la dégradation, notamment l'hydrolyse acide, l'oxydation ou la dextrinisation, la substitution, notamment l'estérification ou l'éthérification, la réticulation, notamment l'estérification, le blanchiment ou l'hydrophobisation ;

20 - les amidons greffés par un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère), et notamment par le polyacrylate de sodium ;

- les amidons hydrolysés greffés par un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère), et notamment le copolymère acryloacrylamide/acrylate de sodium ;

- les polymères à base d'amidon, de gomme et de dérivé cellulosique, de préférence les carboxyalkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) d'amidon ;

5                   - les amidons greffés par au moins un groupement carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sur au moins une fonction alcool de l'amidon ; et

- leurs mélanges.

7. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,1 % à 10 % en poids, de  
10 préférence de 0,5 % à 5 % en poids, de préférence de 1 % à 3 % en poids de matière sèche d'amidon particulaire gonflé (B) par rapport au poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyalkylène glycol en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> est choisi parmi le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol et leurs mélanges, de préférence le  
15 polyéthylène glycol.

9. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,1 % à 3 % en poids, de préférence de 0,25 à 2 % en poids, et mieux de 0,5 % à 1,75 % en poids de polyalkylène glycol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, par rapport au poids total de la composition.

20                   10. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> est choisi parmi le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le 1,3 propanédiol, le butylène glycol, l'isoprène glycol, le pentylène glycol, l'héxylène glycol, le glycérol, le pentanédiol-1,5, le dipropylèneglycol, le diglycérol, le xylitol et ses stéréoisomères, le sorbitol et ses  
25 stéréoisomères, l'inositol et ses stéréoisomères, et leurs mélanges, de préférence le glycérol.

11. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,1 % à 20 % en poids, de

préférence de 2 % à 8 % en poids, et mieux de 2,5 % à 7,5 % en poids de polyol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le système plastifiant (C) de ladite composition comprend un rapport pondéral « polyalkylène glycol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>/polyol(s) en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> » entre 0,05 et 0,5, de préférence entre 0,1 et 0,3.

13. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend un rapport pondéral « composé(s) photoréticulable(s) (A)/système plastifiant (C) » entre 0,1 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,4.

14. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un additif (D), de préférence choisi parmi un polysaccharide ; des pigments ; des charges ; des colorants ; un actif cosmétique ; et leurs mélanges.

15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'additif (D) est un polysaccharide représenté par l'acide hyaluronique ou un de ses fragments.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,01 % à 40 % en poids, de préférence de 0,1 % à 30 % en poids, et en particulier de 1 % à 10 % en poids d'additif(s) (D), par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est dénuée de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

18. Film réticulé, notamment cosmétique, pour le maquillage et/ou le soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, obtenu par réticulation photochimique à la lumière naturelle ou artificielle d'une composition selon l'une quelconques des revendications précédentes.

19. Procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, comprenant au moins les étapes consistant à :

5 (i) appliquer en surface de ladite matière kératinique, une couche d'au moins une composition telle que définie selon l'une quelconques des revendications 1 à 17; et

(ii) exposer tout ou partie de la surface de la couche formée en étape (i) à des conditions propices à une réticulation photochimique pour former un film réticulé en surface de ladite matière kératinique.

20. Procédé cosmétique pour améliorer la rémanence dans le temps, notamment sur une durée supérieure à 4 heures, de préférence supérieure à 8 heures, l'adhésion à une matière kératinique et la résistance à l'eau et aux contraintes mécaniques (frottements) d'une composition cosmétique, notamment de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

15 (i) l'incorporation extemporanée à ladite composition cosmétique :

(A) d'au moins un composé photoréticulable selon les revendications 1 à 5 ;

(B) d'amidon particulaire à l'état gonflé selon les revendications 1, 6 et 7 ;  
et

20 (C) d'au moins un système plastifiant selon les revendications 1 et 8 à 13 ;

(ii) l'application en surface de ladite matière kératinique d'une couche du mélange obtenu en étape (i) ; et

25 (iii) l'exposition en tout ou partie de cette surface à des conditions propices à une réticulation photochimique pour former un film réticulé en surface de ladite matière kératinique.

21. Procédé cosmétique selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les composés (A) à (C) sont incorporés à la composition cosmétique sous la forme d'un mélange, de préférence d'un mélange prédosé.

5 22. Procédé cosmétique selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que la composition cosmétique comprend au moins un additif (D), de préférence choisi parmi un polysaccharide ; des pigments ; des charges ; des colorants ; un actif cosmétique ; et leurs mélanges.

10 23. Utilisation d'une composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 17, pour former un film en surface d'une matière kératinique déjà revêtue d'une composition cosmétique distincte.

15 24. Procédé cosmétique pour améliorer la rémanence dans le temps, notamment sur une durée supérieure à 4 heures, de préférence supérieure à 8 heures, et la résistance à l'eau et aux contraintes mécaniques (frottements) d'une première composition cosmétique, notamment de maquillage et/ou de soin, préalablement appliquée en surface d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, ledit procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

(i) recouvrir ladite première composition cosmétique préalablement appliquée en surface d'une matière kératinique d'une couche d'au moins une deuxième composition telle que définie selon l'une quelconques des revendications 1 à 17 ; et

20 (ii) exposer tout ou partie de la surface de la couche formée en étape (i) à des conditions propices à une réticulation photochimique de ladite deuxième composition pour former un film réticulé en surface de ladite première composition.

25 25. Ensemble de soin et/ou de maquillage d'une matière kératinique, en particulier la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles, comprenant au moins :

- une première composition dédiée à procurer un effet de maquillage et/ou de soin d'une matière kératinique, notamment la peau, les lèvres, les cheveux et/ou les ongles,

- une deuxième composition, différente de la première composition, et telle que définie selon l'une quelconques des revendications 1 à 17 ; et

- optionnellement, au moins un organe dédié au mélange et/ou à l'application séquentielle ou extemporanée desdites première et deuxième compositions en surface de ladite matière kératinique.

5 26. Ensemble de soin et/ou de maquillage selon la revendication précédente, caractérisé en ce que chacune des première et deuxième compositions se présentent sous la forme de dose à usage unique.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 809088  
FR 1553861

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2013/167835 A2 (LVMH RECH [FR]) 14 novembre 2013 (2013-11-14)	1	A61K8/72 A61K8/49
Y	* page 1, lignes 5-8 * * page 192B * * page 2, lignes 12-19 * * page 4, lignes 1-8 *	2-26	A61Q1/00
A	----- FR 3 000 671 A1 (OREAL [FR]) 11 juillet 2014 (2014-07-11) * page 1, lignes 1-2 * * page 35; exemple 1 *	1-26	
A	----- FR 3 000 674 A1 (OREAL [FR]) 11 juillet 2014 (2014-07-11) * page 1, lignes 1-2 * * page 2, lignes 7-8 * * exemple 1 *	1-26	
Y	----- FR 3 000 672 A1 (OREAL [FR]) 11 juillet 2014 (2014-07-11) * page 2, lignes 18-21 * * page 42; exemple 2 * * page 3, lignes 6-9 *	2-26	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 mars 2016		Durand-Oral, Ilknur	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1553861 FA 809088**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-03-2016**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013167835 A2	14-11-2013	CN 104470490 A	25-03-2015
		EP 2846764 A2	18-03-2015
		FR 2990348 A1	15-11-2013
		JP 2015516408 A	11-06-2015
		KR 20150031238 A	23-03-2015
		US 2015132247 A1	14-05-2015
		WO 2013167835 A2	14-11-2013
FR 3000671 A1	11-07-2014	AUCUN	
FR 3000674 A1	11-07-2014	AUCUN	
FR 3000672 A1	11-07-2014	AUCUN	