

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.09.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.03.02 Bulletin 02/13.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *LABORATOIRES SEROBIOLOGI-
QUES Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : GRISONI PHILIPPE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : NUSS.

⑤④ **POUDRE DE MICROCAPSULES ET PROCEDE D'OBTENTION.**

⑤⑦ La présente invention concerne des poudres rendues
hydrophobes composées de micro- et/ou de nanocapsules,
obtenues en ce que

(a) on disperse une solution aqueuse d'au moins un po-
lymère en présence d'un émulsifiant eau-dans-huile dans
une huile à une température supérieure au point de gélifica-
tion de la solution polymère,

(b) on refroidit la dispersion sous agitation à une tempé-
rature inférieure au point de gélification,

(c) les micro- et/ou nanocapsules ainsi formées sont iso-
lées par décantation, et

(d) la dispersion huileuse obtenue selon l'étape c) est
mélangée avec un agent auxiliaire absorbant l'huile,

ainsi qu'un procédé de fabrication de la poudre rendue
hydrophobe et son utilisation dans des préparations cosmé-
tiques et/ ou pharmaceutiques et dans des produits lavants
et nettoyants.

FR 2 814 380 - A1



DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine de l'encapsulation de substances actives et concerne des poudres rendues hydrophobes composées de micro- et de nanocapsules, ainsi qu'un procédé permettant leur fabrication et leur utilisation dans des préparations cosmétiques et pharmaceutiques.

On entend sous le concept de "microcapsules" des agrégats sphériques présentant un diamètre compris dans la gamme allant d'environ 1 à environ 5 000 μm , et sous le concept de "nanocapsules" ceux présentant un diamètre inférieur à 1 μm , qui contiennent au moins un noyau solide ou liquide qui est entouré par au moins une enveloppe continue. Il s'agit, pour parler plus précisément, de phases liquides ou solides finement dispersées et enveloppées de polymères filmogènes, lors de la fabrication desquelles les polymères, après émulsion et coacervation ou polymérisation interfaciale, se déposent sur le matériau d'enveloppe. Selon un autre procédé, des substances actives liquides sont adsorbées dans une matrice ("micro-éponge"), lesquelles peuvent de plus être entourées en tant que microparticules par des polymères filmogènes. Les transitions entre micro- ou nanocapsules dans lesquelles des substances sont enveloppées par une membrane (système de réservoir) et les micro- et nanocapsules dans lesquelles les substances se présentent dispersées ou dissoutes dans la matrice porteuse (système matriciel) découlent du procédé de fabrication respectif. A côté des microcapsules à un noyau, on connaît aussi des agrégats à plusieurs noyaux, également nommés microsphères, qui contiennent deux noyaux ou plus répartis dans un matériau d'enveloppe continu. Les microcapsules à un ou plusieurs noyaux peuvent de plus être entourées d'une seconde, d'une troisième, etc. enveloppe supplémentaire. L'enveloppe peut se composer de matériaux naturels, semi-synthétiques ou synthétiques. Les matériaux d'enveloppe naturels sont par exemple la gomme arabique, l'agar-agar, l'agarose, la maltodextrine, l'acide alginique ou ses sels, par exemple l'alginate de sodium ou de calcium, les graisses et les acides gras, l'alcool de cétyle, le collagène, le

chitosan, la lécithine, la gélatine, l'albumine, la gomme laque, les polysaccharides, comme l'amidon et le dextrane, les polypeptides, les hydrolysats de protéine, le saccharose et les cires. Les matériaux d'enveloppe semi-synthétiques sont entre autres des celluloses chimiquement modifiées, en particulier des esters et des éthers de cellulose, par exemple l'acétate de cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et la carboxyméthylcellulose, ainsi que des dérivés d'amidon, en particulier des éthers et des esters d'amidon. Les matériaux d'enveloppe synthétiques sont par exemple des polymères comme les polyacrylates, les polyamides, l'alcool de polyvinyle et la polyvinylpyrrolidone.

Des exemples de microcapsules de l'état de la technique sont les produits commerciaux suivants (le matériau d'enveloppe est respectivement indiqué entre parenthèses) : Hallcrest Microcapsules (gélatine, gomme arabique), Coletica Thalaspheeres (collagène maritime), Lipotec Millicapseln (acide alginique, agar-agar), Induchem Unispheres (lactose, cellulose microcristalline, hydroxypropylméthylcellulose); Unicerin C30 (lactose, cellulose microcristalline, hydroxypropylméthylcellulose), Kobo Glycospheres (amidon modifié, ester d'acide gras, phospholipides), Softspheres (agar-agar modifié) et Kuhs Probiol Nanospheres (phospholipides).

On renvoie également à cet égard à la demande de brevet allemand DE 19712978 (Henkel), de par laquelle on connaît des microsphères de chitosan que l'on obtient en mélangeant des chitosans ou des dérivés de chitosan avec des corps gras, et en insérant ces mélanges dans des solutions tensioactives rendues alcalines. On connaît de plus de par la demande de brevet allemand DE 19756452 A1 (Henkel) l'utilisation de chitosan en tant que matériau d'encapsulation du tocophérol. L'objet de la demande EP 99 122 906 consiste en des microcapsules présentant un diamètre moyen compris dans la gamme allant de 0,1 à 500, de préférence de 25 à 250, et en particulier de 50 à 100 μm , composées d'une membrane d'enveloppe composée d'amidons et de chitosans.

Les micro- et nanocapsules fabriquées de différentes façons peuvent ensuite être transformées par séchage par lyophilisation, séchage en lit fluidisé ou par dessiccation, en un produit final pulvérulent (FR 2775441 B1 et EP 99 122 906). Cette transformation comporte cependant souvent des procédés compliqués, coûteux et prenant du temps, et entraîne souvent une destruction prématurée des micro- et nanocapsules. Etant donné que les microcapsules ont des propriétés de surface hydrophiles, elles sont souvent mal incorporées dans des préparations lipophiles.

10 L'utilisation d'agents de dispersion auxiliaires (silice colloïdale), qui participe à une optimisation de la coulabilité de la poudre, n'est appliquée qu'après obtention de la poudre déjà isolée. Un avantage des formulations semblables, qui trouvent leur application en cosmétique, est la régulation des propriétés d'absorption des graisses par rapport aux propriétés d'assèchement 15 (US 5948417). Dans le document de brevet US 5356617, on décrit comment la transformation insuffisante de pigments hydrophiles peut être améliorée par fabrication de microparticules composées de polymère organique, de pigments inorganiques et d'un liant. On peut 20 alors aussi, pour un meilleur traitement ultérieur, transformer des substances huileuses et des supports lipophiles en poudres, qui sont ensuite incorporées d'une façon simple dans le produit cosmétique (EP 0659403 et US 4164563). L'utilisation de micro- et/ou de nanocapsules entraîne cependant des problèmes de traitement 25 ultérieur importants.

La libération des substances actives hors des microcapsules se produit de façon habituelle lors de l'application des préparations les contenant par destruction de l'enveloppe consécutivement à une action mécanique, thermique, chimique ou 30 enzymatique, ou par diffusion. L'inconvénient réside alors dans le fait que les microcapsules ne permettent pas la libération contrôlée des substances hors de leur intérieur ou seulement dans une mesure insuffisante, et que les capsules présentent une stabilité insuffisante en présence de tensioactifs, surtout de tensioactifs 35 anioniques, de sels, ou par une charge mécanique.

L'objet de la présente invention consiste par conséquent à mettre à disposition une formulation pulvérulente stable composée de substances actives et d'agents auxiliaires encapsulés de façon hydrophile, lesquels peuvent être facilement
5 incorporés dans des formulations anhydres. A cet égard, la fabrication doit être réalisée par un procédé économique simple et permettre de plus un contrôle du comportement de libération, ainsi qu'une bonne stabilité au stockage de la formulation.

L'objet de la présente invention concerne des poudres
10 rendues hydrophobes composées de micro- et/ou de nanocapsules, obtenues en ce que

(a) on disperse une solution aqueuse d'au moins un polymère en présence d'un émulsifiant eau-dans-huile dans une huile à une température supérieure au point de gélification de la
15 solution polymère,

(b) on refroidit la dispersion en agitant jusqu'à une température inférieure au point de gélification,

(c) on isole les micro- et/ou les nanocapsules alors formées par décantation, et

(d) on mélange la dispersion huileuse ainsi obtenue avec
20 un agent auxiliaire absorbant l'huile.

D'une façon surprenante, on a découvert que les poudres rendues hydrophobes devaient être fabriquées par un mélange simple d'une dispersion huileuse formée de micro- et/ou de
25 nanocapsules avec des agents auxiliaires absorbant l'huile, et que cette formulation représentait une forme pulvérulente stable présentant une teneur élevée en substances actives hydrosolubles. De par la couche des agents auxiliaires adhérents absorbant l'huile, les micro- et/ou nanocapsules hydrophiles sont rendues
30 hydrophobes, et protégées d'une hydratation et d'une oxydation précoces. La formulation peut être incorporée simplement dans des préparations anhydres et se caractérise par une bonne stabilité au stockage sans collage des micro- ou des nanocapsules hydrophiles.

De plus, la variation du type et de la quantité de l'agent
35 auxiliaire absorbant l'huile peut permettre de contrôler la libération des substances actives encapsulées.

Un autre objet de la présente invention concerne le procédé de fabrication de poudres rendues hydrophobes et composées de micro- et/ou de nanocapsules, dans lequel

5 (a) on disperse une solution aqueuse d'au moins un polymère en présence d'un émulsifiant eau-dans-huile dans une huile à une température supérieure au point de gélification de la solution polymère,

(b) on refroidit la dispersion en agitant à une température inférieure au point de gélification,

10 (c) on isole les micro- et/ou nanocapsules alors formées par décantation, et

(d) on mélange la dispersion huileuse ainsi obtenue avec un agent auxiliaire absorbant l'huile,

15 ainsi que l'utilisation des poudres rendues hydrophobes dans des préparations cosmétiques et/ou pharmaceutiques et dans des agents ou produits de lavage et de nettoyage.

Micro- et/ou nanocapsules

20 Les micro- et/ou les nanocapsules existant dans les poudres rendues hydrophobes en accord avec la présente invention se forment lors du refroidissement d'une émulsion eau-dans-huile contenant des polymères. La dispersion huileuse présente après le refroidissement contient après décantation une teneur en solides comprise entre 85 et 95 % en masse, lesquels se composent de micro- et/ou de nanocapsules hydrophiles, et 5 à 15 % en masse de

25 l'huile utilisée dans la phase externe.

Les micro- et/ou nanocapsules présentent alors un diamètre moyen compris dans la gamme allant de 0,1 à 500 μm , de préférence de 25 à 100, et en particulier de 10 à 50 μm . En particulier, des particules dont le diamètre est inférieur à 50 μm

30 ressemblent à la taille de particules de plusieurs formulations de poudre des cosmétiques de maquillage, et peuvent par conséquent y être discrètement mélangées.

Polymères

On utilise comme polymères pour former la matrice des

35 capsules essentiellement des matériaux hydrophiles. L'enveloppe

peut se composer de matériaux naturels, semi-synthétiques ou synthétiques.

Les matériaux d'enveloppe (contenus dans les solutions aqueuses à disperser) naturels sont par exemple la gomme arabique, l'agar agar, l'agarose, la carragénine, la maltodextrine, l'acide alginique ou ses sels, par exemple l'alginate de sodium ou de calcium, les graisses et les acides gras, l'alcool de cétyle, le collagène, le chitosan, la lécithine, la gélatine, le glutène, l'albumine, la gomme-laque, les polysaccharides, comme l'amidon ou le dextrane, les polypeptides, les hydrolysats de protéine, le saccharose, la gomme de xanthane ou Kelco. Les matériaux d'enveloppe semi-synthétiques sont entre autres des celluloses modifiées chimiquement, en particulier des esters et des éthers de cellulose, par exemple l'acétate de cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et l'hydroxypropylméthylphtalate, la méthylcellulose et la carboxyméthylcellulose, ainsi que des dérivés d'amidon, en particulier les éthers et les esters d'amidon et les stéarates.

On compte parmi les matériaux d'enveloppe synthétiques par exemple des polymères tels que les polyacrylates, les polyamides, l'alcool de polyvinyle, les polyglycolates, les polyoxyéthylènes, les polylactates, les polyglutamates, les polyimides ou la polyvinylpyrrolidone.

Corps gras

Entrent en ligne de compte en tant que corps gras qui peuvent être utilisés en tant que phase externe lors de la fabrication des micro- et/ou des nanocapsules des huiles végétales, animales, semi-synthétiques et synthétiques, par exemple des alcools de Guerbet à base d'alcool gras comportant 6 à 18, de préférence 8 à 10 atomes de carbone, des esters d'acides gras linéaires en C_6 à C_{22} avec des alcools gras linéaires ou ramifiés en C_6 à C_{22} , des esters d'acides carboxyliques ramifiés en C_6 à C_{13} avec des alcools gras linéaires ou ramifiés en C_6 à C_{22} , comme par exemple le myristate de myristyle, le palmitate de myristyle, le stéarate de myristyle, l'isostéarate de myristyle, l'oléate de myristyle, le béhénate de myristyle, l'érucate de myristyle, le myristate de cétyle, le

palmitate de cétyle, le stéarate de cétyle, l'isostéarate de cétyle, l'oléate de cétyle, le béhénate de cétyle, l'érucate de cétyle, le myristate de stéaryle, le palmitate de stéaryle, le stéarate de stéaryle, l'isostéarate de stéaryle, l'oléate de stéaryle, le béhénate de stéaryle, l'érucate de stéaryle, le myristate d'isostéaryle, le palmitate d'isostéaryle, le stéarate d'isostéaryle, l'isostéarate d'isostéaryle, l'oléate d'isostéaryle, le béhénate d'isostéaryle, l'érucate d'isostéaryle, le myristate d'oléyle, le palmitate d'oléyle, le stéarate d'oléyle, l'isostéarate d'oléyle, l'oléate d'oléyle, le béhénate d'oléyle, l'érucate d'oléyle, le myristate de béhényle, le palmitate de béhényle, le stéarate de béhényle, l'isostéarate de béhényle, l'oléate de béhényle, le béhénate de béhényle, l'érucate de béhényle, le myristate d'érucyle, le palmitate d'érucyle, le stéarate d'érucyle, l'isostéarate d'érucyle, l'oléate d'érucyle, le béhénate d'érucyle et l'érucate d'érucyle. Sont en outre appropriés des esters d'acides gras linéaires en C_6 à C_{22} avec des alcools ramifiés, particulièrement le 2-éthylhexanol, des esters d'acides hydroxycarboxyliques avec des alcools gras linéaires ou ramifiés en C_6 à C_{22} , particulièrement le malate de dioctyle, des esters d'acides gras linéaires et/ou ramifiés avec des polyols (comme par exemple le propylèneglycol, le diol de dimère ou le triol de trimère) et/ou des alcools de Guerbet, des triglycérides à base d'acides gras en C_6 à C_{10} , des mélanges liquides de mono- / di- / triglycérides à base d'acides gras en C_6 à C_{18} , des esters d'alcool gras en C_6 à C_{22} et/ou d'alcool de Guerbet avec des acides carboxyliques aromatiques, particulièrement l'acide benzoïque, des esters d'acides dicarboxyliques en C_2 à C_{12} avec des alcools linéaires ou ramifiés comportant 1 à 22 atomes de carbone ou des polyols comportant 2 à 10 atomes de carbone et 2 à 6 groupes hydroxyle, des huiles végétales, des alcools primaires ramifiés, des cyclohexanes substitués, des carbonates d'alcool gras linéaire et ramifié en C_6 à C_{22} , des carbonates de Guerbet, des esters de l'acide benzoïque avec des alcools linéaires et/ou ramifiés en C_6 à C_{22} (par exemple Finsolv® TN), des dialkyléthers linéaires ou ramifiés, symétriques ou asymétriques comportant 6 à 22 atomes de carbone par groupe alkyle, des produits d'ouverture de cycles des esters d'acides gras époxydés avec des polyols, des huiles de

silicone et/ou des hydrocarbures aliphatiques ou naphéniques, comme par exemple le squalane, le squalène ou les dialkylcyclohexanes.

Agents d'absorption d'huile

5 L'agent auxiliaire absorbant l'huile d) est utilisé dans des quantités comprises entre 5 et 35 % en masse, de préférence entre 10 et 30 % en masse, et d'une façon particulièrement préférée entre 15 et 25 % en masse, sur la base de la quantité de poudre rendue hydrophobe.

10 On inclut donc des solutions aqueuses du polymère qui contiennent d'autres agents actifs et auxiliaires qui sont incorporés dans l'enveloppe polymère lors de la réalisation des capsules.

Toutes les substances compatibles d'un point de vue cosmétique et pharmaceutique peuvent à cet effet être utilisées en
15 tant qu'agent d'absorption d'huile, comme par exemple les pigments organiques et inorganiques, les diméthicones, les polymères réticulés de diméthicone / vinyl diméthicone, les amidons, les composés de méthacrylate et les copolymères d'acrylate, les méthacrylates de polyméthyle, les silicates, le dioxyde de silicium, le
20 stéarate de magnésium, le stéarate de zinc, le carbonate de magnésium.

Substances actives pour applications cosmétiques et pharmaceutiques

Des exemples typiques de substances actives telles
25 qu'utilisées dans le domaine des préparations cosmétiques et pharmaceutiques sont des extraits de plante, des substances actives présentant des propriétés antibactériennes, antiacnéiques et kératolytiques, des tensioactifs, des huiles cosmétiques, des cires lustrantes, des agents de stabilisation, des substances biogènes,
30 des vitamines, des déodorants, des antiperspirants, des agents antipelliculaires, des facteurs de protection anti-UV, des antioxydants, des agents de conservation, des répulsifs pour insectes, des autobronzants, des inhibiteurs de tyrosine (agents de dépigmentation), des essences de parfum et des colorants.

35 On peut encapsuler comme substances tensioactives des tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques et/ou amphotères.

Des exemples typiques de tensioactifs anioniques sont des savons, des alkylbenzènesulfonates, des sulfonates d'alcane, des sulfonates d'oléfine, des éthersulfonates d'alkyle, des éthersulfonates de glycérine, des α -méthylestersulfonates, des acides gras sulfonés, des sulfates d'alkyle, des éthersulfates d'alcool gras, des éthersulfates de glycérine, des éthersulfates d'acide gras, des hydroxyéthersulfates mixtes, des (éther)sulfates de monoglycéride, des amide(éther)sulfates d'acide gras, des mono- et dialkylsulfosuccinates, des mono- et dialkylsulfosuccinamates, des triglycérides sulfonés, des savons d'amide, des acides éthercarboxyliques et leurs sels, des iséthionates d'acide gras, des sarcosinates d'acide gras, des taurides d'acide gras, des aminoacides de N-acyle, comme par exemple les lactylates d'acyle, les tartrates d'acyle, les glutamates d'acyle et les aspartates d'acyle, des alkylsulfates d'oligoglucoside, des condensats d'acide gras protéinique (en particulier des produits végétaux à base de blé) et des alkyl(éther)phosphates. Si les tensioactifs anioniques comportent des chaînes polyglycoléther, celles-ci peuvent présenter une répartition homologue conventionnelle, cependant de préférence serrée. Des exemples typiques de tensioactifs non ioniques sont les polyglycoléthers d'alcool gras, les polyglycoléthers d'alkylphénol, les polyglycolesters d'acides gras, les amidopolyglycoléthers d'acide gras, les polyglycoléthers d'amines grasses, les triglycérides alcoxylés, les éthers mixtes ou les formols mixtes, les oligoglycosides d'alkyle (alcényle) ou les dérivés d'acide gluconique éventuellement partiellement oxydés, les N-alkylglucamides d'acide gras, les hydrolysats de protéine (en particulier des produits végétaux à base de blé), les polyolesters d'acide gras, les esters de saccharose, les esters de sorbitane, les polysorbates et les oxydes d'amine. Si les tensioactifs non ioniques comportent des chaînes polyglycoléther, celles-ci peuvent présenter une répartition homologue conventionnelle, cependant de préférence serrée. Des exemples typiques de tensioactifs cationiques sont des composés d'ammonium quaternaire, comme par exemple le diméthyl-distéarylchlorure d'ammonium, et des esterquats, en

particulier les sels de trialcanolaminester d'acide gras quaternisés. Des exemples typiques de tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont les alkylbétaines, les alkylamidobétaines, les aminopropionates, les aminoglycinates, les imidazoliumbétaines et les sulfobétaines. Il s'agit concernant les tensioactifs nommés
5 exclusivement de composés connus. Eu égard à la structure et à la fabrication de ces substances, on renvoie par exemple aux travaux récapitulatifs s'y rapportant de J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, p. 54 à 124 ou
10 de J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, p. 123 à 217.

On envisage en tant que cires lustrantes par exemple : des esters d'alkylèneglycol, particulièrement le distéarate d'éthylèneglycol ; des alcanolamides d'acide gras, et spécialement le
15 diéthanolamide d'acide gras de coco ; des glycérides partiels, et particulièrement le monoglycéride d'acide stéarique ; des esters d'acides carboxyliques polyvalents, éventuellement hydroxysubstitués, avec des alcools gras comportant 6 à 22 atomes de carbone, en particulier les esters à chaîne longue de l'acide
20 tartrique ; des matières grasses, comme par exemple des alcools gras, des cétones grasses, des aldéhydes gras, des éthers gras et des carbonates gras, qui possèdent une somme d'au moins 24 atomes de carbone, spécialement le laurone et l'éther de distéaryle ; des acides gras comme l'acide stéarique, l'acide
25 hydroxystéarique ou l'acide béhénique, des produits d'ouverture des cycles des époxydes d'oléfines comportant 12 à 22 atomes de carbone avec des alcools gras comportant 12 à 22 atomes de carbone et/ou des polyols comportant 2 à 15 atomes de carbone et 2 à 10 groupes hydroxyle, ainsi que leurs mélanges.

30 On peut utiliser en tant qu'agents de stabilisation des sels métalliques d'acides gras, comme par exemple le stéarate ou le ricinoléate de magnésium, d'aluminium et/ou de zinc.

On entend par substances biogènes par exemple le tocophérol, l'acétate de tocophérol, le palmitate de tocophérol,
35 l'acide ascorbique, l'acide (désoxy)ribonucléique, le rétinol, le bisabolol, l'allantoïne, le phytantriol, le panthénol, les alpha-

hydroxyacides, l'acide cogique, les amino-acides, les céramides, les pseudocéramides, les huiles essentielles, des extraits végétaux et des complexes vitaminés.

Les déodorants cosmétiques agissent contre les odeurs corporelles, en les recouvrant ou les éliminant. Les odeurs corporelles se produisent par l'action de bactéries de la peau sur la sueur apocrine, des produits de décomposition d'odeur désagréable se formant alors. Par conséquent, les substances déodorantes comprennent des substances qui agissent en tant qu'agents inhibiteurs de germe, inhibiteurs d'enzymes, agents d'absorption des odeurs ou de recouvrement des odeurs.

Sont fondamentalement appropriées en tant qu'agents inhibiteurs de germes toutes les substances efficaces contre les bactéries à gram positif, comme par exemple l'acide 4-hydroxybenzoïque et ses sels et esters, la N-(4-chlorophényl)-N'-(3,4-dichlorophényl)urée, le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphényléther (triclosan), le 4-chloro-3,5-diméthylphénol, le 2,2'-méthylène-bis(6-bromo-4-chlorophénol), le 3-méthyl-4-(1-méthyléthyl)phénol, le 2-benzyl-4-chlorophénol, le 3-(4-chlorophénoxy)-1,2-propanediol, le 3-iodo-2-propinylbutylcarbamate, la chlorhexidine, le 3,4,4'-trichlorocarbanilide (TTC), les matières odorantes antibactériennes, le thymol, l'essence de thym, l'eugénol, l'essence de girofles, le menthol, l'essence de menthe, le farnésol, le phénoxyéthanol, le monolaurate de glycérine (GML), le monocaprate de diglycérine (DMC), le N-alkylamide d'acide salicylique, comme par exemple le n-octylamide d'acide salicylique ou le n-décylamide d'acide salicylique.

Sont par exemple appropriés en tant qu'inhibiteurs d'enzymes des inhibiteurs d'estérase. Il s'agit alors de préférence de citrate de trialkyle comme le citrate de triméthyle, le citrate de tripropyle, le citrate de triisopropyle, le citrate de tributyle et particulièrement le citrate de triéthyle (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG). Les substances inhibent l'activité enzymatique et réduisent de ce fait la formation d'odeurs. D'autres substances entrant en ligne de compte en tant qu'inhibiteurs d'estérase sont les sulfates ou les phosphates de stérol, comme par

exemple le sulfate ou le phosphate de lanostérine, de cholestérine, de campestérine, de stigmastérine et de sitostérine, les acides dicarboxyliques et leurs esters, comme par exemple l'acide glutarique, le monoéthylester d'acide glutarique, le diéthylester d'acide glutarique, l'acide adipique, le monoéthylester d'acide adipique, le diéthylester d'acide adipique, l'acide malonique et le diéthylester d'acide malonique, les acides hydroxycarboxyliques et leurs esters comme par exemple l'acide citrique, l'acide malique, l'acide tartrique ou le diéthylester d'acide tartrique, ainsi que le glycinate de zinc.

Sont appropriées en tant qu'agents d'absorption des odeurs des substances qui peuvent capter et largement retenir les composés formant des odeurs. Elles diminuent la pression partielle des différents composants et diminuent de ce fait également leur vitesse de propagation. Il est important à cet égard que des parfums restent sans préjudice. Les agents d'absorption des odeurs n'ont aucune efficacité contre les bactéries. Ils comportent par exemple en tant que composant principal un sel complexe de zinc de l'acide ricinoléique ou des substances odorantes spéciales largement d'odeur neutre, que l'homme du métier connaît sous l'appellation de "fixateurs", comme par exemple des extraits de labdanum ou de styrax, ou des dérivés particuliers de l'acide abiétique. On utilise en tant que substances de recouvrement des odeurs, les matières odorantes ou des essences de parfum, qui, outre leur fonction en tant qu'agent de recouvrement des odeurs, confèrent aux déodorants leur note parfumée respective. On nomme par exemple en tant qu'essences de parfum des mélanges de matières odorantes naturelles et synthétiques. Les matières odorantes naturelles sont des extraits de fleurs, de tiges et de feuilles, de fruits, d'écorces de fruits, de racines, de bois, d'herbes et de fines herbes, d'aiguilles et de branches, ainsi que des résines et baumes. On peut de plus envisager des produits de départ d'origine animale, comme par exemple de civette et de castoréum. Des composés odorants synthétiques types sont des produits de type esters, éthers, aldéhydes, cétones, alcools et composés hydrocarbonés. Les composés odorants du type des esters sont par exemple l'acétate de

benzyle, l'acétate de p-tert. butylcyclohexyle, l'acétate de linalyle, l'acétate de phényléthyle, le benzoate de linalyle, le formiate de benzyle, le propionate d'allylcyclohexyle, le propionate de styrallyle et le salicylate de benzyle. On compte parmi les éthers
5 par exemple l'éther de benzyléthyle, parmi les aldéhydes par exemple les alcanals linéaires comportant 8 à 18 atomes de carbone, le citral, le citronellal, le citronellyloxyacétaldéhyde, le cyclamenaldéhyde, l'hydroxycitronellal, le lilial et le bourgeonal, parmi les cétones par exemple la ionone et la méthylcédrylcétone,
10 parmi les alcools l'anéthol, le citronellol, l'eugénol, l'isoeugénol, le géraniol, le linalol, l'alcool de phényléthyle et le terpinéol, parmi les composés hydrocarbonés essentiellement les terpènes et les baumes. On préfère cependant utiliser des mélanges de différentes matières odorantes, qui génèrent conjointement une note parfumée
15 agréable. Sont aussi appropriées en tant qu'essences de parfum des essences de faible volatilité, qui sont le plus souvent utilisées en tant que composants d'arôme, par exemple l'essence de sauge, l'essence de camomille, l'essence de girofles, l'essence de mélisse, l'essence de menthe, l'essence de feuilles du cannelier, l'essence de
20 fleurs de tilleuls, l'essence de baies de genièvre, l'essence de vétiver, l'essence d'oliban, l'essence de galbanum, l'essence de labdanum et l'essence de lavandin. On utilise de préférence l'essence de bergamote, le dihydromyrcénol, le lilial, le lyral, le citronellol, l'alcool de phényléthyle, l'aldéhyde cinnamique d' α -
25 -hexyle, le géraniol, l'acétone de benzyle, le cyclamenaldéhyde, le linalol, le Boisambrene Forte, l'ambroxane, l'indol, l'hédione, l'essence de santal, l'essence de citron, l'essence de mandarine, l'essence d'orange, le glycolate d'allylamyle, le cyclovertal, l'essence de lavandin, l'essence de sauge muscat, le
30 β -damascone, l'essence de géranium Bourbon, le salicylate de cyclohexyle, le Vertofix Cœur, l'Iso-E-super, le Fixolide NP, l'évernyle, l'iraldéine gamma, l'acide phényl-acétique, l'acétate de géranyle, l'acétate de benzyle, l'oxyde de rose, le romilate, l'irotyle et le floramate, seuls ou en mélanges.

35 Les antiperspirants réduisent, par influence de l'activité des glandes sudoripares eccrines, la formation de sueur, et agissent

par conséquent contre l'humidité des aisselles et les odeurs corporelles. Des formulations aqueuses ou anhydres d'antiperspirants comprennent de façon type les ingrédients suivants :

- 5
 - substances actives astringentes ;
 - composants d'huile ;
 - émulsifiants non ioniques ;
 - co-émulsifiants ;
 - agents d'onctuosité ou de consistance ;
- 10
 - agents auxiliaires comme par exemple épaississants ou agents complexants et/ou
 - solvants non aqueux comme par exemple l'éthanol, le propylèneglycol et/ou la glycérine.
- 15

Sont appropriés comme substances astringentes antiperspirantes essentiellement des sels de l'aluminium, du zirconium ou du zinc. De telles substances efficaces appropriées comme antihydrotiques sont par exemple le chlorure d'aluminium, le chlorhydrate d'aluminium, le dichlorhydrate d'aluminium, le sesquichlorhydrate d'aluminium et leurs composés complexes, par
- 20

exemple avec le propylèneglycol-1,2. aluminiumhydroxyallantoïate, le tartrate de chlorure d'aluminium, le trichlorhydrate d'aluminium-zirconium, le tétrachlorhydrate d'aluminium-zirconium, le pentachlorhydrate d'aluminium-zirconium et leurs composés complexes, par exemple avec des amino-acides comme la glycine.
- 25

Peuvent en outre être compris dans les antiperspirants des agents auxiliaires usuels solubles dans l'huile ou hydrosolubles, dans de faibles quantités. De tels agents auxiliaires solubles dans l'huile peuvent par exemple être :
- 30
 - des huiles étherées d'odeur agréable, anti-inflammatoires ou protégeant la peau,
 - des substances actives synthétiques de protection de la peau et/ou
 - des essences de parfum solubles dans l'huile.
- 35

Les additifs hydrosolubles usuels sont par exemple des agents de conservation, des substances odorantes hydrosolubles, des agents de régulation du pH, par exemple des mélanges tampon,

des épaississants hydrosolubles, par exemple des polymères naturels ou synthétiques hydrosolubles comme par exemple la gomme de xanthane, l'hydroxyéthylcellulose, la polyvinylpyrrolidone ou des oxydes de polyéthylène de masse moléculaire élevée.

5 On peut utiliser en tant qu'agents antipelliculaires Climbazol, Octopirox, Ketokonazol et la pyréthione de zinc.

On entend par facteurs de protection anti-UV par exemple des substances organiques se présentant à température ambiante sous forme liquide ou cristalline (filtre photo-protecteur) et
10 qui sont en mesure d'absorber les rayons ultraviolets et de restituer l'énergie absorbée sous forme d'un rayonnement de longueur d'onde plus grande, par exemple de chaleur. Les filtres UV peuvent être solubles dans l'eau ou solubles dans l'huile. On nomme par exemple comme substances solubles dans l'huile :

15 - le camphre de 3-benzylidène ou le norcamphre de 3-benzylidène et ses dérivés, par exemple le 3-(4-méthylbenzylidène)camphre, tel que décrit dans EP 0693471 B1 ;

- les dérivés d'acide 4-aminobenzoïque, de préférence
20 l'ester 2-éthylhexylique de l'acide 4-(diméthylamino)benzoïque, l'ester 2-octylique de l'acide 4-(diméthylamino)benzoïque et l'ester amylique de l'acide 4-(diméthylamino)benzoïque ;

- les esters de l'acide cinnamique, de préférence l'ester 2-éthylhexylique de l'acide 4-méthoxy-cinnamique, l'ester propylique
25 de l'acide 4-méthoxy-cinnamique, l'ester isoamylique de l'acide 4-méthoxy-cinnamique et l'ester 2-éthylhexylique de l'acide 2-cyano-3,3-phényl-cinnamique (Octocrylène) ;

- les esters de l'acide salicylique, de préférence l'ester 2-éthylhexylique de l'acide salicylique, l'ester 4-isopropylbenzylique
30 de l'acide salicylique, l'ester homomenthylique de l'acide salicylique ;

- les dérivés de la benzophénone, de préférence la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone, la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone ;

- les esters de l'acide benzalmonique, de préférence
35 l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 4-méthoxybenzalmonique ;

- les dérivés de triazine, comme par exemple la 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-éthyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazine et la triazone d'octyle, tel que décrit dans EP 0818450 A1, ou la dioctyl-butamido-triazone (Uvasorb® HEB) ;

5 - les propane-1,3-diones, comme par exemple le 1-(4-tert. butylphényl)-3-(4'-méthoxyphényl)propane-1,3-dione ;

- les dérivés de cétotricyclo(5.2.1.0)décane, tel que décrit dans EP 0694521 B1.

On envisage comme substances solubles dans l'eau :

10 - les acides 2-phénylbenzimidazol-5-sulfoniques et leurs sels alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium, d'alkylammonium, d'alcanolammonium et de glucammonium ;

- les dérivés d'acide sulfonique de benzophénones, de préférence l'acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique et ses sels ;

15 - les dérivés d'acide sulfonique du 3-benzylidèncamphre, comme par exemple l'acide 4-(2-oxo-3-bornylidèneméthyl)benzol-sulfonique et le 2-méthyl-5-(2-oxo-3-bornylidène)acide sulfonique et ses sels.

20 On envisage comme filtres U.V.A. types en particulier des dérivés du benzoylméthane, comme par exemple le 1-(4'-tert.butylphényl)-3-(4'-méthoxyphényl)propane-1,3-dione, le 4-tert.-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (Parsol 1789), le 1-phényl-3-(4'-isopropylphényl)-propane-1,3-dione, ainsi que des composés

25 d'énamine, tels que décrits par exemple dans DE 19712033 A1 (BASF). Les filtres U.V.A. et U.V.B. peuvent évidemment également être utilisés en mélanges. Outre les substances solubles nommées, on envisage également à cette fin des pigments photo-protecteurs insolubles, à savoir des oxydes métalliques finement dispersés ou

30 des sels. Des exemples d'oxydes métalliques appropriés sont en particulier l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane, et en outre des oxydes du fer, du zirconium, du silicium, du manganèse, de l'aluminium et du cérium, ainsi que leurs mélanges. On peut utiliser en tant que sels des silicates (talc), du sulfate de baryum ou du

35 stéarate de zinc. Les oxydes et les sels sont utilisés sous la forme des pigments pour émulsions de soin et de protection de la peau et

en cosmétique de maquillage. Les particules devraient à cet égard présenter un diamètre moyen inférieur à 100 nm, compris de préférence entre 5 et 50 nm, et particulièrement entre 15 et 30 nm. Ils peuvent posséder une forme sphérique, mais on peut également
5 utiliser des particules qui possèdent une forme ellipsoïde ou une forme déviant d'une façon particulière de la forme sphérique. Les pigments peuvent également avoir subi un traitement de surface, à savoir être rendus hydrophiles ou hydrophobes. Des exemples type sont le dioxyde de titane enrobé, comme par exemple le dioxyde de
10 titane T 805 (Degussa) ou Eusolex® T2000 (Merck). En tant qu'agent d'enrobage hydrophobe, on envisage à cet égard essentiellement les silicones et particulièrement les trialkoxyoctylsilanes ou les siméthicones. On préfère employer dans les agents de protection solaire ce qu'on appelle des micro- et
15 nanopigments. On utilise de préférence de l'oxyde de zinc micronisé. D'autres filtres de protection anti-UV appropriés sont mentionnés dans le récapitulatif de P. Finkel dans SÖFW-Journal 122, 543 (1996), ainsi que dans Parf. Kosm. 3, 1 (1999).

Outre les deux groupes précédemment nommés de
20 substances primaires de protection solaire, on peut utiliser des agents secondaires de protection solaire du type des antioxydants, et qui interrompent la chaîne de réactions photochimiques déclenchée lorsque le rayonnement UV pénètre dans la peau. Des exemples typiques sont à cet égard les amino-acides (par exemple
25 la glycine, l'histidine, la tyrosine, le tryptophane) et leurs dérivés, les imidazoles (par exemple l'acide urocaninique) et leurs dérivés, les peptides, comme la D,L-carnosine, la D-carnosine, la L-carnosine et leurs dérivés (par exemple l'ansérine), les caroténoïdes, les carotènes (par exemple l' α -carotène, le β -carotène, le lycopène) et
30 leurs dérivés, l'acide chlorogénique et ses dérivés, l'acide lipoïque et ses dérivés (par exemple l'acide dihydrolipoïque), l'aurothioglucose, le propylthiouracile et d'autres thiols (par exemple la thiorédoxine, le glucathion, la cystéine, la cystine, la cystamine et leurs esters de glycosyle, de N-acétyle, de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'amyle,
35 de butyle et de lauryle, de palmitoyle, d'oléyle, de γ -linoléyle, de cholestéryle et de glycéryle), ainsi que leurs sels, le

dilaurylthiodipropionate, le distéarylthiodipropionate, l'acide thiodipropionique et ses dérivés (esters, éthers, peptides, lipides, nucléotides, nucléosides et sels), ainsi que des composés de sulfoximine (par exemple la sulfoximine de buthionine, la sulfoximine d'homocystéine, le sulfone de butionine, la sulfoximine de penta-, hexa- et heptathionine) dans des dosages compatibles très faibles (par exemple pmol à $\mu\text{mol/kg}$), et en outre des agents de chélation (métalliques) (par exemple des α -hydroxyacides gras, l'acide palmitique, l'acide phytinique, la lactoferrine), des α -hydroxyacides (par exemple l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide malique), l'acide humique, l'acide biliaire, des extraits de bile, la bilirubine, la biliverdine, la l'EDTA, l'EGTA et leurs dérivés, les acides gras insaturés et leurs dérivés (par exemple l'acide γ -linoléique, l'acide linoléique, l'acide oléique), l'acide folique et ses dérivés, l'ubiquinone et l'ubiquinol et leurs dérivés, la vitamine C et ses dérivés (par exemple le palmitate d'ascorbyle, le phosphate de Mg-ascorbyle, l'acétate d'ascorbyle, l'acide lipoinique, les tocophérols et leurs dérivés (par exemple l'acétate de vitamine E), la vitamine A et ses dérivés (par exemple le palmitate de vitamine A), ainsi que le coniférylbenzoate de la résine de benjoin, l'acide rutinique et ses dérivés, l' α -glycosylrutine, l'acide ferulique, le furfurylidéneglucitol, la carnosine, le butylhydroxytoluène, le butylhydroxyanisol, le nordihydro-acide de résine de gaïac, le nordihydro-acide gaïarétique, la trihydroxybutyrophénone, l'acide urique et ses dérivés, le mannose et ses dérivés, la superoxyde dismutase, le zinc et ses dérivés (par exemple ZnO , ZnSO_4), le sélénium et ses dérivés (par exemple la méthionine de sélénium), le stilbène et ses dérivés (par exemple l'oxyde de stilbène, l'oxyde de trans-stilbène), et les dérivés appropriés en accord avec la présente invention (sels, esters, éthers, sucres, nucléotides, nucléosides, peptides et lipides) de ces substances nommées.

Sont appropriés en tant qu'agents de conservation par exemple le phénoxyéthanol, une solution de formaldéhyde, le parabène, le pentanediol ou l'acide sorbique, ainsi que les autres classes de substances énumérées dans l'annexe 6, parties A et B de la classification des cosmétiques. On envisage en tant qu'agents

répulsifs pour insectes le N,N-diéthyl-m-toluamide, le 1,2-pentanediol ou l'aminopropionate d'éthylbutylacétyle, et en tant qu'autobronzant la dihydroxyacétone. On envisage en tant qu'inhibiteurs de tyrosine, qui empêchent la formation de mélanine et
5 trouvent leur utilisation dans des agents de dépigmentation, par exemple l'arbutine, l'acide cogique, l'acide coumarique et l'acide ascorbique (vitamine C).

Sont appropriés en tant qu'essences de parfum les mélanges nommés de matières odorantes naturelles et
10 synthétiques. Les matières odorantes naturelles sont des extraits de fleurs (lis, lavande, rose, jasmin, néroli, ylang-ylang), de tiges et de feuilles (géranium, patchouli, petit-grain), de fruits (anis, coriandre, cumin, genièvre), d'écorces de fruits (bergamote, citron, orange), de racines (macis, angélique, céleri, cardamome, costus, iris, calmus),
15 de bois (bois de pin, de santal, de gaïac, de cèdre, de rose), d'herbes et de fines herbes (estragon, citronnelle, sauge, thym), d'aiguilles et de branches (épicéa, sapin, pin, pin de montagne), des résines et des baumes (galbanum, élémi, benzoïque, myrrhe, oliban, opoponax). On considère également des matières odorantes
20 animales, comme par exemple de civette et de castoréum. Des composés de matières odorantes synthétiques types sont des produits du type des esters, éthers, aldéhydes, cétones, alcools et composés hydrocarbonés. Les composés odorants de type ester sont par exemple l'acétate de benzyle, l'isobutyrate de
25 phénoxyéthyle, l'acétate de p. tert-butylcyclohexyle, l'acétate de linalyle, l'acétate de diméthylbenzylcarbinyle, l'acétate de phényléthyle, le benzoate de linalyle, le formiate de benzyle, le glycinate d'éthylméthylphényle, le propionate d'allylcyclohexyle, le propionate de styrallyle et le salicylate de benzyle. On compte par
30 exemple parmi les éthers le benzyléthyléther, parmi les aldéhydes par exemple les alcanals linéaires comportant 8 à 18 atomes de carbone, le citral, le citronellal, le citronellyloxyacétaldéhyde, le cyclamenaldéhyde, l'hydroxycitronellal, le lilial et le bourgeonal, parmi les cétones par exemple la ionone, l' α -isométhylionone et la
35 méthylcédrylcétone, parmi les alcools l'anéthol, le citronellol, l'eugénol, l'isoeugénol, le géraniol, le linalol, l'alcool de phényléthyle

et le terpinéol, parmi les composés hydrocarbonés essentiellement les terpènes et les baumes. On préfère cependant utiliser des mélanges de différentes matières odorantes, qui génèrent conjointement une note parfumée agréable. Des huiles

5 étherées de faible volatilité, qui sont le plus souvent utilisées en tant que composants d'aromats, sont également appropriées en tant qu'essences de parfum, par exemple l'essence de sauge, l'essence de camomille, l'essence de girofles, l'essence de mélisse, l'essence de menthe, l'essence de feuilles du cannelier, l'essence de fleurs de

10 tilleul, l'essence de baies de genièvre, l'essence de vétiver, l'essence d'oliban, l'essence de galbanum, l'essence de labolanum et l'essence de lavandin. De façon préférentielle, on utilise l'essence de bergamote, le dihydromyrcénol, le lillial, le lyral, le citronellol, l'alcool de phényléthyle, l' α -hexyl-aldéhyde cinnamique, le géraniol,

15 la benzylacétone, le cyclamenaldéhyde, le linalol, le Boisambrene Forte, l'ambroxane, l'indol, l'hédione, l'essence de santal, l'essence de citron, l'essence de mandarine, l'essence d'orange, le glycolate d'allylamyle, le cyclovertal, l'essence de lavandin, l'essence de sauge muscat, le β -damascone, l'essence de géranium Bourbon, le

20 salicylate de cyclohexyle, le Vertofix Cœur, l'Iso-E-super, le Fixolide NP, l'évernyle, l'iraldéine gamma, l'acide phénylacétique, l'acétate de géranyle, l'acétate de benzyle, l'oxyde de rose, le romillat, l'irotyle et le floramate, seuls ou en mélanges.

On peut ici utiliser en tant que colorants des substances

25 appropriées et autorisées à des fins cosmétiques, telles que données en récapitulatif par exemple dans la publication "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, p. 81 à 106. Ces substances actives peuvent également exclusivement être

30 contenues dans les capsules pour des raisons esthétiques et ne pas être prévues pour une libération contrôlée.

Substances actives pour applications en tant que détergents

Concernant l'utilisation des microcapsules dans le

35 domaine des détergents, en particulier dans le cas des agents lavants et nettoyeurs, il existe également le souhait d'empêcher le

contact entre elles des différentes substances. Il est ainsi raisonnable d'encapsuler des substances chimiquement sensibles, comme par exemple des essences de parfum ou des azurants optiques, pour garantir leur activité par exemple dans des lessives de blanchiment au chlore ou au peroxyde, également lors d'un stockage prolongé. On utilise cependant par exemple également l'effet selon lequel les agents de blanchiment des textiles ne se trouvent pas en règle générale au début du processus de lavage, mais seulement lors de son déroulement, et on garantit par la libération retardée par une action mécanique sur les microcapsules le fait que les agents de blanchiment déploient toute leur action au moment opportun. En conséquence, on envisage en tant que substances actives qu'il convient d'encapsuler pour des applications dans des détergents essentiellement des agents de blanchiment, des activateurs de blanchiment, des enzymes, des inhibiteurs de ternissure, des azurants optiques (stables au chlore ou au peroxyde) ainsi que des parfums et des colorants.

Parmi les composés servant d'agent de blanchiment et fournissant dans l'eau du peroxyde d'hydrogène, le perborate de sodium tétrahydraté et le perborate de sodium monohydraté ont une importance particulière. D'autres agents de blanchiment sont par exemple le peroxycarbonate, le perhydrate de citrate, ainsi que les sels des peracides, comme le perbenzoate, le peroxyphthalate ou le diacide diperoxydodécanoïque. Il sont habituellement utilisés dans des quantités comprises entre 8 et 25 % en masse. On préfère l'utilisation du perborate de sodium monohydraté dans des quantités comprises entre 10 et 20 % en masse, et en particulier entre 10 et 15 % en masse. De par son aptitude, en formant le tétrahydrate, à pouvoir lier de l'eau libre, il participe à l'augmentation de la stabilité de l'agent.

Des exemples d'activateurs de blanchiment appropriés sont les composés de N-acyle ou de O-acyle formant avec le peroxyde d'hydrogène des persels organiques, de préférence la diamine N,N'-tétraacylée, ainsi que l'anhydride d'acide carboxylique et les esters de polyols comme le pentaacétate de glucose. La teneur en agents d'activateurs de blanchiment contenant un agent

de blanchiment est comprise dans la gamme habituelle, de préférence entre 1 et 10 % en masse, et en particulier entre 3 et 8 % en masse. Les activateurs de blanchiment particulièrement préférés sont la N,N,N',N'-tétra-acétyléthylènediamine et la 1,5-diacétyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine.

On envisage comme enzymes celles issues de la classe des protéases, des lipases, des amylases, des cellulases ou de leurs mélanges. Sont particulièrement bien appropriées les substances actives enzymatiques issues de souches bactériennes ou de champignons, telles que *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* et *Streptomyces griseus*. On utilise de préférence les protéases de type Subtilysine et en particulier les protéases qui sont issues de *Bacillus lentus*. Leur proportion peut être comprise entre environ 0,2 et environ 2 % en masse. Les enzymes peuvent être adsorbées sur des substances porteuses et/ou incorporées dans des substances d'enveloppe pour les protéger d'une destruction prématurée. Outre les alcools mono- et polyfonctionnels et les phosphonates, les agents peuvent comporter d'autres stabilisateurs d'enzymes. On peut par exemple utiliser 0,5 à 1 % en masse de formiate de sodium.

L'utilisation de protéases qui sont stabilisées avec des sels de calcium solubles et présentent une teneur en calcium de préférence égale à environ 1,2 % en masse, sur la base de l'enzyme, est également possible. L'utilisation de composés de bore, par exemple d'acide borique, d'oxyde de bore, de borax et d'autres borates de métal alcalin comme les sels de l'acide orthoborique (H_3BO_3), de l'acide métaborique (HBO_2) et de l'acide pyroborique (acide tétraborique $H_2B_4O_7$) est cependant particulièrement avantageuse.

Les inhibiteurs de ternissure appropriés sont des colloïdes hydrosolubles le plus souvent de nature organique, par exemple les sels hydrosolubles d'acides carboxyliques polymères, la glu, la gélatine, les sels d'acides éthercarboxyliques ou d'acides éthersulfoniques de l'amidon ou de la cellulose ou les sels d'esters de l'acide sulfurique acides de la cellulose ou de l'amidon. Des polyamides hydrosolubles contenant des groupes acide sont également appropriés à cette fin. On peut de plus utiliser des préparations d'amidon solubles et d'autres produits d'amidon que

ceux précédemment nommés, par exemple de l'amidon dégradé, des aldéhyde-amidons, etc. La polyvinylpyrrolidone peut également être utilisée. On préfère cependant les éthers de cellulose, comme la carboxyméthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxyalkylcellulose et des éthers mixtes, comme la méthylhydroxyéthylcellulose, la méthylhydroxypropylcellulose, la méthylcarboxyméthylcellulose et leurs mélanges, ainsi que la polyvinylpyrrolidone, par exemple dans des quantités comprises entre 0,1 et 99, et de préférence entre 1 et 5 % en masse, sur la base de l'agent.

On peut utiliser comme azurants optiques (agents blanchissants) des dérivés de l'acide diaminostilbènesulfonique ou leurs sels de métal alcalin. Sont par exemple appropriés des sels de l'acide 4,4'-bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilbène-2,2'-disulfonique ou des composés organisés de façon similaire et qui comportent à la place du groupe morpholino un groupe diéthanolamino, un groupe méthylamino, un groupe anilino ou un groupe 2-méthoxyéthylamino. Des azurants du type des diphenylstyryles substitués peuvent aussi être présents, par exemple les sels alcalins du 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-diphényle, du 4,4'-bis(4-chloro-3-sulfostyryl)-diphényle ou du 4-(4-chlorostyryl)-4'(2-sulfostyryl)-diphényle. Des mélanges des azurants précédemment nommés peuvent également être utilisés. Un colorant particulièrement préféré est Tinolux® (produit commercial de chez Ciba-Geigy).

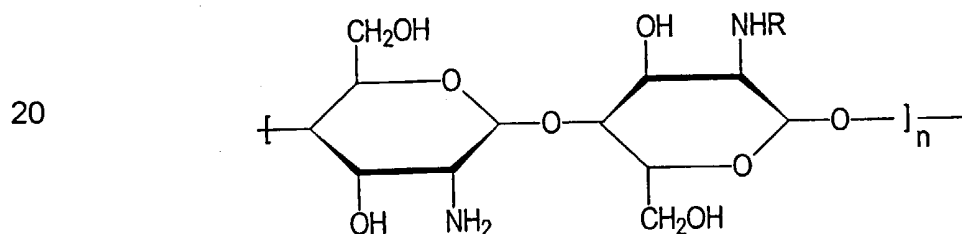
Des exemples de substances odorantes résistantes au chlore actif sont le citronellol (3,7-diméthyl-6-octén-1-ol), le diméthyl-octanol (3,7-diméthyl-octanol-1), l'hydroxycitronellol (3,7-diméthyl-octane-1,7-diol), le mugol (3,7-diméthyl-4,6-octatrién-3-ol), le mirsénol (2-méthyl-6-méthylène-7-octén-2-ol), le terpinolène (p-mentha-1,4(8)-diène), l'éthyl-2-méthylbutyrate, l'alcool de phénylpropyle, la galaxolide (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopental-2-benzopyrane, la tonalide (7-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl-tétrahydronaphtaline), l'oxyde de rose, l'oxyde de linalol, le 2,6-diméthyl-3-octanol, le tétrahydroéthyl-linalol, l'acétate de tétrahydroéthyl-linalyle, l'acétate de o-sec-butyl-cyclohexyle et

l'époxyde d'isolonediphorène, ainsi que l'isobornéal, l'essence de dihydroterpène, l'acétate d'isobornyle, l'acétate de dihydroterpényle. D'autres substances odorantes appropriées sont les substances nommées dans les colonnes 3 et 4 de la demande
 5 de brevet européen EP 0622451 A1 (Procter & Gamble).

On peut envisager comme pigments colorés outre des substances inorganiques, comme par exemple les oxydes de fer et de bismuth, essentiellement des chlorophtalocyanines vertes (Pigmosol® vert, Hostaphine® vert), le jaune Solar Yellow BG 300
 10 (Sandoz), la chlorophtalocyanine bleue (Hostaphine® bleu) ou Cosmenyl® bleu.

Chitosans

Les chitosans représentent des biopolymères et comptent parmi le groupe des hydrocolloïdes. D'un point de vue
 15 chimique, il s'agit de chitines partiellement désacétylées de différentes masses moléculaires, qui comportent les éléments structuraux monomères – d'une façon idéalisée – suivants :



A la différence de la plupart des hydrocolloïdes qui sont
 25 chargés négativement dans la gamme des valeurs de pH biologiques, les chitosans représentent dans ces conditions des biopolymères cationiques. Les chitosans chargés positivement peuvent entrer en interaction avec des surfaces chargées à l'opposé, et sont par conséquent utilisés dans des produits
 30 cosmétiques de soin pour le corps et les cheveux, ainsi que dans des préparations pharmaceutiques (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^{ème} édition, vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, p. 231-232). Des récapitulatifs sur ce thème sont également
 par exemple donnés par B. Gesslein et al. dans HAPPI 27, 57
 35 (1990), O. Skaugrud dans Drug. Cosm. Ind. 148, 24 (1991) et E. Onsoyen et al. dans Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991). On

part, pour fabriquer les chitosans, de chitine, de préférence des restes de coquilles de crustacés, qui sont disponibles en grande quantité comme matière brute bon marché. La chitine est à cet égard, selon un procédé décrit pour la première fois par

5 Hackmann et al., habituellement d'abord déprotéinisée par ajout de bases, déminéralisée par ajout d'acides minéraux et enfin désacétylée par ajout de bases fortes, les masses moléculaires pouvant alors être réparties sur un spectre important. Des procédés correspondants sont par exemple connus de par Makromol.

10 Chem. 177, 3589 (1976) ou de par la demande de brevet français FR 2701266 A. On utilise de préférence des types tels que divulgués dans les demandes de brevet allemand DE 4442987 A1 et DE 19537001 A1 (Henkel) et qui possèdent une masse moléculaire moyenne comprise entre 10 000 et 500 000 ou entre 800 000 et

15 1 200 000 Dalton et/ou une viscosité selon Brookfield (1 % en masse dans de l'acide glycolique) inférieure à 5 000 mPa, un degré de désacétylation compris dans la gamme allant de 80 à 88 % et une teneur en cendres inférieure à 0,3 % en masse. Pour obtenir une meilleure solubilité à l'eau, les chitosans sont en règle générale

20 utilisés sous la forme de leurs sels, de préférence en tant que glycolates.

Fabrication des microcapsules

Tous les procédés de fabrication des micro- et/ou nanocapsules dans lesquels les capsules formées se présentent en

25 tant que dispersion avec un corps gras dans la phase externe, qui peut ensuite être mélangée à l'agent auxiliaire absorbant l'huile, sont en principe utilisables. On souligne alors particulièrement la méthode d'émulsion eau-dans-huile avec gélification liée par abaissement de la température.

30 Pour fabriquer les poudres rendues hydrophobes en accord avec la présente invention, on doit d'abord fabriquer une solution aqueuse ou une dispersion par mélange intime des substances actives et des agents auxiliaires. Les polymères hydrophiles qui servent à former la matrice sont dissous dedans par

35 chauffage au-delà de leur point de gélification ou au besoin dissous séparément par chauffage, dans un solvant aqueux, et amenés avec

la solution chauffée des autres substances actives et agents auxiliaires. Si nécessaire, d'autres solvants hydrophiles, par exemple de l'éthanol, de l'isopropanol, peuvent être ajoutés à la solution aqueuse en plus de l'eau. Cette solution aqueuse ou cette
5 dispersion est ensuite dispersée dans une huile qui a été chauffée jusqu'à une température supérieure à la température de gélification du polymère formant la matrice, en agitant intensément. Jusqu'à cette étape, tous les procédés se déroulent au-delà de la température de gélification du polymère hydrophile. Après la
10 formation de l'émulsion homogène, la formulation est refroidie à une température inférieure au point de gélification du polymère hydrophile, et il se forme une dispersion huileuse présentant une fraction solide composée de micro- et/ou de nanocapsules et une phase externe de l'huile. Pour isoler les micro- et/ou nanocapsules,
15 on fait décanter doucement l'huile en excès, de sorte que la fraction huileuse de la dispersion ainsi obtenue représente environ 20 à 2 % en masse, de préférence 10 à 5 % en masse.

La couche d'huile adhérente est alors adsorbée par mélange intense de la dispersion avec un agent auxiliaire
20 pulvérulent absorbant l'huile. Le mélange est réalisé par des mélangeurs de poudres disponibles dans le commerce jusqu'à obtention d'un mélange de poudre homogène.

En moyenne, les micro- et/ou nanocapsules contenues dans la poudre présentent un diamètre moyen compris dans la
25 gamme allant de 0,1 à 500, de préférence de 50 à 100 μm , et d'une façon particulièrement préférée de 10 à 50 μm . Le diamètre des particules est déterminé par diffractométrie laser (instruments Malvern), les mesures donnent une répartition en volume.

Les micro- et/ou nanocapsules peuvent présenter, pour
30 une encapsulation de substances actives, une charge en substance active comprise entre 0,1 et 50, de préférence entre 1 et 25, et en particulier entre 5 et 10 % en masse.

Applicabilité industrielle

Les micro- et/ou nanocapsules sous la forme de la
35 poudre rendue hydrophobe peuvent être utilisées à différentes fins. Elles servent essentiellement à la libération contrôlée et à la

protection des substances encapsulées ou stockées à l'intérieur. Cette fonction de protection comporte l'oxydation par l'oxygène de l'air, la protection des matières hygroscopiques, la protection contre l'action du rayonnement UV ou également la

5 séparation de substances incompatibles entre elles, qui peuvent de cette façon être stockées séparément. Il s'ensuit une augmentation en particulier de la stabilité des ingrédients transformés. On peut de plus envisager un masquage des ingrédients, pour lesquels l'odeur, le goût et/ou l'apparence doivent être recouverts.

10 La sélection des substances actives qui sont incorporées dans les nouvelles microcapsules n'est pas critique en soi. Il s'agit de préférence de substances qui sont uniquement libérées par destruction mécanique des microcapsules. Dans ce cas, les microcapsules ont pour rôle d'empêcher le contact entre

15 l'environnement externe et la substance active, et par conséquent d'empêcher une réaction chimique ou une dégradation. Il peut s'avérer que les substances incorporées dans les capsules ne doivent absolument pas être libérées et servent exclusivement à conférer à la préparation un aspect esthétique. C'est par exemple le

20 cas pour les colorants. Il est naturellement clair que ces formes d'utilisation peuvent aussi coexister. Il est en particulier possible d'encapsuler par exemple une substance odorante pour une libération ultérieure avec un pigment coloré qui confère à la capsule un aspect particulier.

25 Pour un traitement dans des produits cosmétiques et/ou pharmaceutiques, il est souvent avantageux que les micro- et/ou nanocapsules se présentent sous une forme de poudre.

Les formulations pulvérulentes en accord avec la présente invention peuvent être chargées avec les différentes

30 substances actives, qui sont libérées avec un retard dans le temps par action mécanique. A la différence des formulations connues, elles se caractérisent par une meilleure stabilité, particulièrement lors d'un traitement mécanique ultérieur. Il est par conséquent également possible d'utiliser les poudres rendues hydrophobes dans

35 des agents de lavage, de rinçage, de nettoyage et d'avivage, mais aussi pour fabriquer des produits alimentaires. D'une façon usuelle,

les poudres peuvent être utilisées dans des quantités comprises entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 50, et en particulier entre 1 et 25 % en masse – sur la base des préparations finales. Elles servent de préférence à la fabrication de produits cosmétiques, comme par exemple des shampooings capillaires, des lotions capillaires, des bains moussants, des compositions bains-douches, des crèmes, des gels, des lotions, des solutions alcooliques et aqueuses / alcooliques, des émulsions, des cires/masses grasses, des préparations en bâtons, des poudres et en particulier des préparations cosmétiques de maquillage, comme par exemple des fards, des rouges, des bâtons à lèvres, des cajals, des fards à paupières, des mascaras et des vernis à ongles. Les poudres rendues hydrophobes sont principalement incorporées dans des agents et préparations anhydres, qui contiennent moins de 5 % en masse, de préférence moins de 3 % en masse et d'une façon particulièrement préférée moins de 1 % en masse d'eau.

Ces préparations peuvent en outre comporter en tant qu'agents auxiliaires et additifs des tensioactifs doux, des corps gras, des émulsifiants, des agents surgraissants, des cires lustrantes, des agents de consistance, des agents épaississants, des polymères, des composés de silicone, des graisses, des cires, des lécithines, des phospholipides, des agents de stabilisation, des substances biogènes, des déodorants, des antiperspirants, des agents antipelliculaires, des agents filmogènes, des agents gonflants, des facteurs de protection anti-UV, des antioxydants, des hydrotropes, des agents de conservation, des répulsifs pour insectes, des autobronzants, des inhibiteurs de thyrosine (agents de dépigmentation), des agents de solubilisation, des huiles de parfum, des colorants et équivalents. La multitude de ces substances représente également des substances actives potentielles, avec lesquelles les microcapsules peuvent être chargées, et qui ont déjà été expliquées plus avant dans le présent chapitre.

Exemples

Exemple 1.

5

1a : Fabrication des particules hydrophiles

	Phase A		% en masse
1	Agar	*	1,50
2	Agent de conservation		qsp
3	Dioxyde de titane		3,00
4	Photonyl LS®	**	30,00
5	Eau		A 100,0
	Phase B		
6	Cetiol® OE	Ether de dicaprylyle	99,50
7	Dehymuls® PGPH	Dipolyhydroxystéarate de polyglycéryle-2	0,50

* Agar-agar granulé, produit par Merck, Darmstadt, numéro d'article 1.01614

- ** Produit commercial de la société Laboratoires Sérobiologiques composé de : arginine, adénosinetriphosphate de sodium, mannitol, HCl de pyridoxine, ARN, HCl d'histidine, phénylalanine et tyrosine.

On dissout de l'agar dans de l'eau maintenue à 90 °C, et on refroidit à 75 °C, puis on ajoute le dioxyde de titane et Photonyl® LS en agitant. La solution est maintenue à 55 °C. On mélange Cetiol® OE et Dehymuls® PGPH et on chauffe à 40-42 °C. Une partie de la phase A est dispersée dans 3,3 parties de la phase B en agitant avec Ultra-Turrax à 40-42 °C, sur 5 minutes.

La dispersion est ensuite refroidie en agitant à température ambiante (25 °C), de sorte que les gouttes de la phase A durcissent en microcapsules. Les microcapsules sont isolées par décantation. La formulation obtenue se compose cependant, en raison de la phase huileuse adhérente, d'une dispersion huileuse présentant une fraction élevée de solides (phase A : 93 % en masse ; phase B : 7 % en masse).

1B : Fabrication de la poudre rendue hydrophobe

	Composants		% en masse
8	Dispersion de microcapsules	Issu de 1a	75
9	Polytrap® 6603*	Copolymère d'acrylate	25

* Fabricant : Advanced Polymer Systems, Distribution :

5 Dow Corning

La dispersion huileuse de microcapsules est ensuite mélangée à Polytrap® 6603 jusqu'à ce que se forme une poudre homogène. La teneur en Photonyl® LS dans la poudre rendue hydrophobe est de 20 % en masse.

10

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation décrit. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la constitution des divers éléments ou par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Poudre rendue hydrophobe composée de micro- et/ou de nanocapsules, obtenue en ce que

5 (a) on disperse une solution aqueuse d'au moins un polymère en présence d'un émulsifiant eau-dans-huile dans une huile à une température supérieure au point de gélification de la solution polymère,

(b) on refroidit la dispersion sous agitation jusqu'à une température inférieure au point de gélification,

10 (c) les micro- et/ou nanocapsules ainsi formées sont isolées par décantation, et

(d) la dispersion huileuse ainsi obtenue est mélangée avec un agent auxiliaire absorbant l'huile.

2. Procédé de fabrication de poudres rendues hydrophobes composées de micro- et/ou de nanocapsules, dans lequel

15 (a) on disperse une solution aqueuse chauffée d'au moins un polymère en présence d'un émulsifiant eau-dans-huile dans une huile à une température supérieure au point de gélification de la solution polymère,

20 (b) on refroidit la dispersion sous agitation à une température inférieure au point de gélification,

(c) les micro- et/ou nanocapsules ainsi formées sont isolées par décantation, et

25 (d) la dispersion huileuse ainsi obtenue est mélangée avec un agent auxiliaire absorbant l'huile.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on inclut des solutions aqueuses du polymère qui contiennent d'autres agents actifs et auxiliaires qui sont incorporés dans l'enveloppe polymère lors de la réalisation des capsules.

30 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on utilise des solutions aqueuses (a) à disperser qui contiennent des polymères sélectionnés parmi le groupe formé de la gomme arabique, de l'agar agar, de l'agarose, de la carragénine, de la maltodextrine, de l'acide alginique ou de ses sels, par exemple

l'alginate de sodium ou de calcium, des graisses et des acides gras, de l'alcool de cétyle, du collagène, du chitosan, de la lécithine, de la gélatine, du glutène, de l'albumine, de la gomme laque, des polysaccharides, comme l'amidon ou le dextrane, des
5 polypeptides, des hydrolysats de protéine, du xanthane, de la gomme Kelco et du saccharose, des celluloses chimiquement modifiées, en particulier des esters et des éthers de cellulose, par exemple l'acétate de cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthyl-cellulose et -phtalate,
10 la méthylcellulose et la carboxyméthylcellulose, ainsi que des dérivés d'amidon, en particulier des éthers et des esters d'amidon, et des stéarates, du polyacrylate, du polyamide, de l'alcool de polyvinyle, des polyglycolates, des polyoxyéthylènes, des polylactates, des polyglutamates, des polyimides et de la
15 polyvinylpyrrolidone.

5. Procédé selon au moins l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que les micro- et/ou nanocapsules qui sont décantées c) présentent un diamètre moyen de particules compris dans la gamme allant de 0,1 à 500 μm .

20 6. Procédé selon au moins l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise des agents auxiliaires absorbant l'huile (d) sélectionnés parmi le groupe formé des polymères réticulés de diméthicone/vinyldiméthicone, des amidons, des copolymères d'acrylate, des composés de méthacrylate, des
25 méthacrylates de polyméthyle, des silicates, du dioxyde de silicium, du stéarate de magnésium, du stéarate de zinc et du carbonate de magnésium.

7. Procédé selon au moins l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise l'agent auxiliaire absorbant l'huile d)
30 dans des quantités comprises entre 5 et 35 % en masse, sur la base de la quantité de la poudre rendue hydrophobe.

8. Utilisation de poudres rendues hydrophobes selon la revendication 1 dans des préparations cosmétiques et/ou pharmaceutiques.

35 9. Utilisation de poudres rendues hydrophobes selon la revendication 1 dans des produits lavants et nettoyants.

10. Utilisation selon la revendication 8 et 9, caractérisée en ce que l'on utilise la poudre rendue hydrophobe dans des quantités comprises entre 0,01 et 100 % en masse – sur la base des préparations finales.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

2814380

N° d'enregistrement
nationalFA 593932
FR 0012168

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		
D, A	FR 2 775 441 A (SEROBIOLOGIQUES LAB SA) 3 septembre 1999 (1999-09-03) * page 4, ligne 22 - page 10, ligne 3 * ---	1-5,8-10	B01J2/30 B01J13/02 B01J20/26 B01J20/22
A	DE 41 22 591 C (BODMEIER) 18 février 1993 (1993-02-18) * le document en entier * -----	1-5,8-10	B01J20/02 B01F17/00 A61K9/50 A61K9/51 A61K7/00 C11D17/06
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 juillet 2001		Cubas Alcaraz, J	
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