

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 juin 2010 (24.06.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2010/070233 A2**

(51) Classification internationale des brevets :

*A61K 8/20* (2006.01)      *A61K 8/97* (2006.01)  
*A61K 8/73* (2006.01)      *A61K 8/64* (2006.01)  
*A61Q 1/02* (2006.01)      *A61K 8/60* (2006.01)  
*A61K 8/19* (2006.01)      *A61K 8/37* (2006.01)  
*A61K 8/02* (2006.01)      *A61K 8/34* (2006.01)  
*A61K 8/65* (2006.01)      *A61K 8/33* (2006.01)  
*A61K 8/99* (2006.01)      *A61Q 1/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/052586

(22) Date de dépôt international :

17 décembre 2009 (17.12.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0858861      19 décembre 2008 (19.12.2008)      FR  
61/140,992      29 décembre 2008 (29.12.2008)      US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
BAVOUZET, Bruno [FR/FR]; 73, rue Raymond  
Lefebvre, F-94250 Gentilly (FR). FELTIN, Charlotte  
[FR/FR]; 172 rue Legendre, F-75017 Paris (FR).

(74) Mandataire : LEONARD, Armelle; L'OREAL, RIVER  
PLAZA - DIPI, 25-29 Quai Aulagnier, F-92665 Asnieres-  
sur-Seine (FR).

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

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

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : KIT FOR COATING KERATIN SUBSTANCES COMPRISING A POLYSACCHARIDE AND A CHEMICAL  
CROSSLINKING AGENT

(54) Titre : KIT DE REVÊTEMENT DES MATIÈRES KÉRATINIQUES COMPRENANT UN POLYSACCHARIDE ET UN  
AGENT DE RÉTICULATION CHIMIQUE

(57) Abstract : The invention relates, in particular, to a kit for coating keratin substances comprising: - at least one first  
composition comprising a compound X; - at least one second composition comprising a compound Y; the compound X being a  
polysaccharide, said compounds X and Y reacting together via an *in situ* chemical crosslinking reaction, at atmospheric pressure  
and ambient temperature so as to form a film, at least one of said first or second compositions comprising at least one dye,  
especially a pulverulent dye, in particular pigments and/or pearlescent agents, in a total content of at least 5% by weight relative to  
the total weight of said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne notamment un kit de revêtement des matières kératiniques comprenant : - au moins une  
première composition comprenant un composé X; - au moins une seconde composition comprenant un composé Y; le composé X  
étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique *in situ*, à pression  
atmosphérique et température ambiante de façon à former un film, l'une au moins desdites première ou seconde composition  
comprenant au moins une matière colorante, notamment pulvérulente, en particulier des pigments et/ou nacres, en une teneur  
totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

WO 2010/070233 A2

**Kit de revêtement des matières kératiniques comprenant un polysaccharide et un agent de réticulation chimique**

La présente invention a pour objet un produit cosmétique, en particulier de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques comprenant au moins deux  
5 composés X et Y, aptes à réagir ensemble, l'un au moins des composés étant un polysaccharide.

Les produits selon l'invention peuvent être des produits de maquillage ou de soin des  
10 matières kératiniques, notamment de la peau, des lèvres, des cils, des sourcils ou des ongles. En particulier, le produit selon l'invention peut être un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un produit anticerne, un blush, un rouge à lèvres, un baume à lèvres, un brillant à lèvres, un crayon à lèvres ou à yeux, un mascara, un eye-liner ou encore un produit de maquillage du corps, de coloration de la peau, ou de soin tel qu'une crème de soin, une crème teintée, ou un produit solaire.

15 Les compositions de maquillage telles que les rouges à lèvres et les fonds de teint sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique aux lèvres ou à la peau, notamment au visage, ou encore pour camoufler les dyschromies de la peau. Ces produits de maquillage contiennent généralement de l'eau ou une phase hydrophile, des corps gras tels que des cires et/ou des huiles, et une phase particulière généralement  
20 composée de charges et/ou de pigments.

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur  
25 certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition de fond de teint ou de rouge à lèvres. Ces problématiques de transfert sont d'autant plus importantes que les compositions comprennent une teneur élevée en pigments, ce qui est le cas lorsque les compositions ont vocation à masquer des dyschromies, des problèmes de peaux lésées, ou des imperfections de relief comme les  
30 rides ou des cicatrices. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

On recherche donc des compositions cosmétiques dites « non transfert » qui présentent  
35 l'avantage de former un dépôt qui ne transfère pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises en contact (verre, vêtements, cigarette, tissus) et présentant une bonne tenue dans le temps, en particulier de la couleur dans le cas d'un produit de maquillage. Mieux encore, on recherche des compositions dont les propriétés

de tenue et de non transfert peuvent être contrôlées au cours du temps, c'est-à-dire des compositions présentant une tenue optimale au cours de la journée, et pouvant être démaquillée sans effort à tout moment.

5 Pour limiter le transfert des compositions cosmétiques, il est connu d'employer des huiles volatiles. Ces huiles volatiles, lorsque présentes en grande quantité, rendent le produit de maquillage, tel que le fond de teint ou le rouge à lèvres, inconfortable pour l'utilisatrice : après évaporation de l'huile, le dépôt de maquillage confère une sensation de dessèchement et de tiraillement.

10

Dans le domaine des compositions de revêtement des cils ou mascaras, il est connu en particulier des mascaras anhydres ou à faible teneur en eau et/ou solvants hydrosolubles, dits « mascaras waterproof », formulés à l'état de dispersion de cires dans des solvants non aqueux et qui présentent une bonne résistance à l'eau et/ou au sébum.

15

Toutefois, le film de maquillage obtenu après l'application de ces compositions n'est pas suffisamment résistant à l'eau, lors de baignades ou de douches par exemple, aux larmes ou à la sueur. Le mascara a alors tendance à s'effriter dans le temps : des grains se déposent et des traces inesthétiques apparaissent autour des yeux.

20

La présente invention a pour but de fournir une nouvelle voie de formulation de compositions cosmétiques, notamment de maquillage ou de soin, permettant d'obtenir un film déposé sur les matières kératiniques ayant de bonnes propriétés de non transfert, de bonnes propriétés de tenue dans le temps, en particulier à l'eau et aux frottements, et  
25 conférant un dépôt confortable sur la peau, les lèvres, les cils ou les ongles.

30

Les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'obtenir de telles propriétés en utilisant un système comprenant un polysaccharide (composé X) et un agent de réticulation (composé Y) qui polymérisent *in situ*, à pression atmosphérique et à une température choisie en fonction du système considéré, de façon à former un film adhérent aux matières kératiniques sans être collant, ledit film pouvant même être pelable dans certaines conditions. Ces composés présentent en outre l'intérêt d'être d'origine naturelle.

35

Les films polymériques formés *in situ* sur les matières kératiniques, présentent de très bonnes propriétés d'adhérence, de tenue à l'eau ou au sébum, de résistance mécanique aux frottements, et de confort.

En outre, ces compositions peuvent présenter des caractéristiques de « seconde peau », en se sens que le dépôt sur les matières kératiniques est obtenu par une réaction *in situ*, directement sur la peau. Le film obtenu s'adapte donc parfaitement à la morphologie de la  
5 peau. Enfin, il est possible pour l'utilisatrice de moduler l'épaisseur du dépôt formé lorsqu'elle souhaite camoufler des irrégularités de relief de la peau telles que les rides ou les ridules.

Avant leur application sur les matières kératiniques, les composés X et Y peuvent être  
10 présents au sein d'une même composition ou de deux compositions distinctes appelées première et seconde compositions.

Dans le cas où les composés X et Y sont présents au sein d'une même composition, ils seront dans des conditions aptes à former un film seulement après application sur les  
15 matières kératiniques.

Selon un premier aspect, l'invention a pour objet un kit de revêtement des matières  
kératiniques comprenant :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;
- 20 - au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par  
réaction de réticulation chimique *in situ*, à pression atmosphérique et température  
ambiante de façon à former un film.

25 Selon un mode particulier de l'invention, le kit de revêtement des matières kératiniques selon l'invention comprend :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;
- au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par  
30 réaction de réticulation chimique *in situ*, à pression atmosphérique et température  
ambiante de façon à former un film,

l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une  
phase particulière comprenant des charges, pigments et/ou nacres en une teneur d'au  
moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

En particulier, selon un mode particulier de l'invention, le kit de revêtement des matières kératiniques selon l'invention comprend :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;
- au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

5 le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique et température ambiante de façon à former un film,  
l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une matière colorante, notamment pulvérulente, et en particulier des pigments et/ou nacres en  
10 une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Selon un autre mode particulier, le kit de revêtement des matières kératiniques selon l'invention comprend :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;
- 15 - au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique et température ambiante de façon à former un film, et  
ledit composé X étant présent en une teneur d'au moins 1% en poids par rapport au poids  
20 de la première composition ou par rapport au poids total du mélange de la première et la seconde composition.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le film obtenu sur les matières kératiniques  
25 est pelable.

De préférence, la première composition comprenant le composé X et la seconde composition comprenant le composé Y sont conditionnées dans des conditionnements séparés.  
30

Chaque composition peut être conditionnée séparément dans un même article de conditionnement par exemple un dispositif de conditionnement et de distribution étant agencé pour stocker séparément les première et deuxième compositions et comportant un organe de réglage permettant à un utilisateur de faire varier la proportion relative d'au  
35 moins une composition dans le mélange obtenu, ladite proportion relative conditionnant les propriétés du mélange obtenu, par exemple les propriétés de non transfert ou de confort.

Alternativement, chacune des première et seconde compositions peut être conditionnée dans un article de conditionnement différent.

- 5 Selon une variante, le composé X et le composé Y sont introduits dans une seule composition.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet, selon un deuxième aspect, une composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprenant au moins  
10 un composé X et au moins un composé Y, le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ après application de ladite composition sur les matières kératiniques à température ambiante de façon à former un film. Selon cette alternative, le film est formé après application de ladite composition sur les matières kératiniques, en particulier la peau, et évaporation de la  
15 phase aqueuse continue.

Selon un mode particulier, la composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprend (i) au moins un composé X et au moins un composé Y, le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par  
20 réaction de réticulation chimique in situ après application de ladite composition sur les matières kératiniques, et (ii) au moins une phase particulière comprenant des charges, pigments et/ou nacres en une teneur d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

25 Selon un mode particulier, la composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprend (i) au moins un composé X et au moins un composé Y, le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ après application de ladite composition sur les matières kératiniques, et (ii) au moins une matière colorante, notamment pulvérulente, en  
30 particulier des pigments et/ou nacres, en une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Selon un autre mode particulier, la composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprend au moins un composé X et au moins un composé Y, le composé X  
35 étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ après application de ladite composition sur les matières

kératiniques, et ledit composé X étant présent en une teneur d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

5 L'invention a encore pour objet, selon un troisième aspect un procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques consistant à :

a. mélanger de façon extemporanée :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;

- au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

10 le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film, puis

b. à appliquer sur lesdites matières kératiniques au moins une couche dudit mélange.

15

Selon un mode de réalisation, le procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques selon l'invention consiste à :

a. mélanger de façon extemporanée :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;

20 - au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une phase particulière comprenant des charges, pigments et/ou nacres en une teneur d'au  
25 moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

puis

b. à appliquer sur lesdites matières kératiniques au moins une couche dudit mélange.

30

Selon un mode de réalisation, le procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques selon l'invention consiste à :

a. mélanger de façon extemporanée :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;

35 - au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une  
5 matière colorante, notamment pulvérulente, et en particulier des pigments et/ou nacres en une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition, puis

b. à appliquer sur lesdites matières kératiniques au moins une couche dudit mélange.

10

Selon un autre mode de réalisation, le procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques selon l'invention consiste à :

a. mélanger de façon extemporanée :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;

15 - au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

et ledit composé X étant présent dans la première composition en une teneur telle qu'elle  
20 soit d'au moins 1% en poids par rapport au poids total du mélange de la première et la seconde composition.

puis

b. à appliquer sur lesdites matières kératiniques au moins une couche dudit mélange.

25

Selon une variante, le composé X et le composé Y sont appliqués via au moins deux compositions distinctes, chacune comprenant un des composés.

30 C'est pourquoi la présente invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques, le procédé comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques :

a. d'au moins une couche d'une première composition comprenant un composé X;

35 b. d'au moins une couche d'une seconde composition comprenant un composé Y ;



le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film.

5

Selon un mode de réalisation, un procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques selon l'invention comprend l'application sur lesdites matières kératiniques :

a. d'au moins une couche d'une première composition comprenant un composé X;

b. d'au moins une couche d'une seconde composition comprenant un composé Y ;

10 le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une phase particulière comprenant des charges, pigments et/ou nacres en une teneur d'au

15 moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation, un procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques selon l'invention comprend l'application sur lesdites matières kératiniques :

a. d'au moins une couche d'une première composition comprenant un composé X;

20 b. d'au moins une couche d'une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

25 l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une matière colorante, notamment pulvérulente, et en particulier des pigments et/ou nacres en une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation, un procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques selon l'invention comprend l'application sur lesdites matières kératiniques :

30 a. d'au moins une couche d'une première composition comprenant un composé X;

b. d'au moins une couche d'une seconde composition comprenant un composé Y ;

35 le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

et ledit composé X étant présent dans la première composition en une teneur d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de ladite première composition.

- 5 Selon ce procédé, il est possible d'appliquer sur les matières kératiniques au moins une couche de la première composition comprenant le composé X puis de déposer sur la ou les couches de ladite première composition au moins une couche de la seconde composition comprenant le composé Y.
- 10 Selon une variante, le procédé consiste à appliquer sur les matières kératiniques au moins une couche de la seconde composition comprenant le composé Y, puis à déposer sur la ou les couches de ladite seconde composition au moins une couche de la première composition comprenant le composé X.
- 15 On peut également appliquer en alternance sur les matières kératiniques plusieurs couches de chacune des première et seconde compositions.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition ou d'un kit tels que décrits ci-dessus, pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques, présentant des propriétés de tenue, de non transfert et/ou de confort améliorées.

20

Bien entendu, chaque composition comprend un milieu cosmétiquement acceptable, c'est à dire un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur les matières kératiniques d'êtres humains et d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.

25

### **I. Polysaccharide (Composé X)**

Les polysaccharides (composé X) présents dans les produits selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polysaccharides issus des microorganismes, les polysaccharides isolés des algues et les polysaccharides des végétaux supérieurs, éventuellement modifiés par des réactions chimiques.

30

Les polysaccharides sont choisis parmi les fructanes, les gellanes, les glucanes, les amidons modifiés ou non (tels que ceux issus, par exemple, de céréales comme le blé, le maïs ou le riz, de légumes comme le pois blond, de tubercules comme les pommes de terre ou le manioc), l'amylose, l'amylopectine, le glycogène, les dextrans, les celluloses

35

et leurs dérivés (méthylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, éthylhydroxyéthylcelluloses, carboxyméthyl-celluloses), les mannanes, les xylanes, les lignines, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, la chitine, les chitosanes, les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les glucomannanes, les acides pectiques et les pectines, l'acide alginique et les alginates, les arabinogalactanes, les carraghénanes, les agars, les glycosaminoglucanes, les gommés arabiques, les gommés Tragacathe, les gommés Ghatti, les gommés Karaya, les gommés de caroube, les galactomannanes telles que les gommés de guar et leurs dérivés non ioniques (hydroxypropyl guar) et ioniques, les gommés de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommés de scléroglycane ou de xanthane, les mucopolysaccharides et notamment les chondroïtines sulfate et leurs mélanges.

Ces polysaccharides peuvent être modifiés chimiquement, notamment par des groupements urée, uréthane, ou par réaction d'hydrolyse, d'oxydation, d'estérification, d'éthérification, de sulfatation, de phosphatation, d'amination, d'amidation, d'alkylation, ou par plusieurs de ces modifications.

Les dérivés obtenus peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques.

D'une manière générale, les composés de ce type, utilisables dans la présente invention, sont choisis parmi ceux qui sont notamment décrits dans "Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, 1982, volume 3, pp. 896-900, et volume 15, pp 439-458", dans "Polymers in Nature, par E. A. Mc GREGOR et C. T. GREENWOOD, Editions John Wiley & Sons, Chapter 6, pp 240-328, 1980", dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980) et dans l'Industrial Gums - Polysaccharides and their Derivatives, Edité par Roy L. WHISTLER, Second Edition, Edition Academic Press Inc.", le contenu de ces trois ouvrages étant totalement inclus dans la présente demande à titre de référence.

## 1. Polysaccharides élaborés par des microorganismes

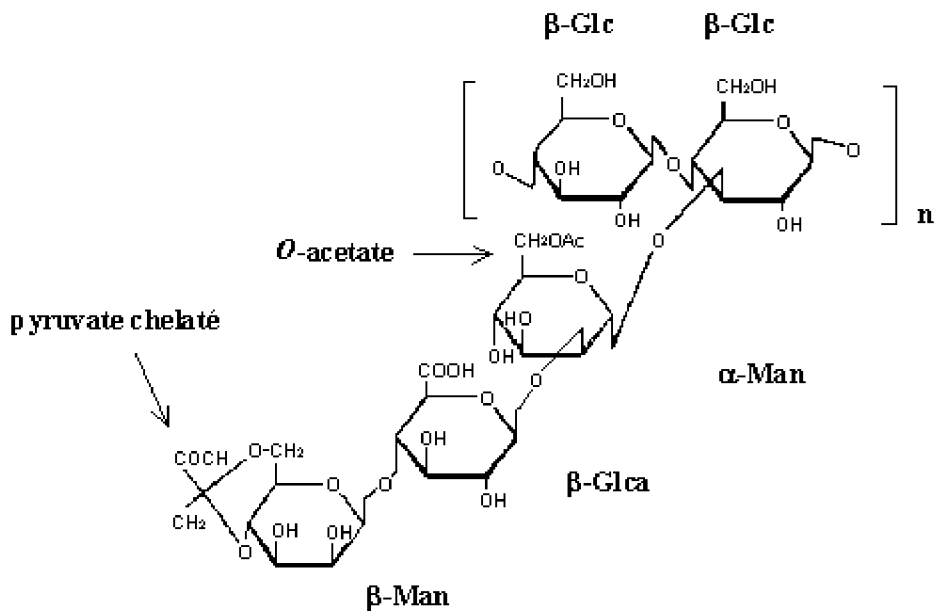
### Xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide produit à l'échelle industrielle par la fermentation aérobie de la bactérie *Xanthomonas campestris*. Sa structure est constituée d'une chaîne principale de  $\beta$ -D-glucoses liés en  $\beta(1,4)$ , semblable à la cellulose. Une molécule de glucose sur deux porte une chaîne latérale trisaccharidique composée d'un  $\alpha$ -D-mannose, d'un acide  $\beta$ -D-glucuronique et d'un  $\beta$ -D-mannose terminal. Le résidu

interne de mannose est généralement acétylé sur le carbone 6. Environ 30% des résidus mannose terminal portent un groupement pyruvate lié sous forme chélatée entre les carbones 4 et 6. Les acides glucuroniques et les acides pyruviques chargés sont ionisables, et donc responsables de la nature anionique du xanthane (charge négative jusqu'à pH 1). Le contenu des résidus pyruvate et acétate varie selon la souche de bactérie, le procédé de fermentation, les conditions après fermentation et les étapes de purification. Ces groupements peuvent être neutralisés dans les produits commerciaux avec des ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ou Ca<sup>2+</sup> (Société SATIA, 1986). La forme neutralisée peut être convertie en forme acide par échange d'ions ou par dialyse d'une solution acide.

10

Structure chimique de l'unité de base du xanthane :



Source : Christensen et al. (1993).

15 Les gommes de xanthane ont un poids moléculaire compris entre 1 000 000 à 50 000 000 et une viscosité comprise entre 0,6 à 1,65 Pa.s pour une composition aqueuse contenant 1 % de gomme xanthane (mesurée à 25 °C au viscosimètre Brookfield, type LVT à 60 tours par minute).

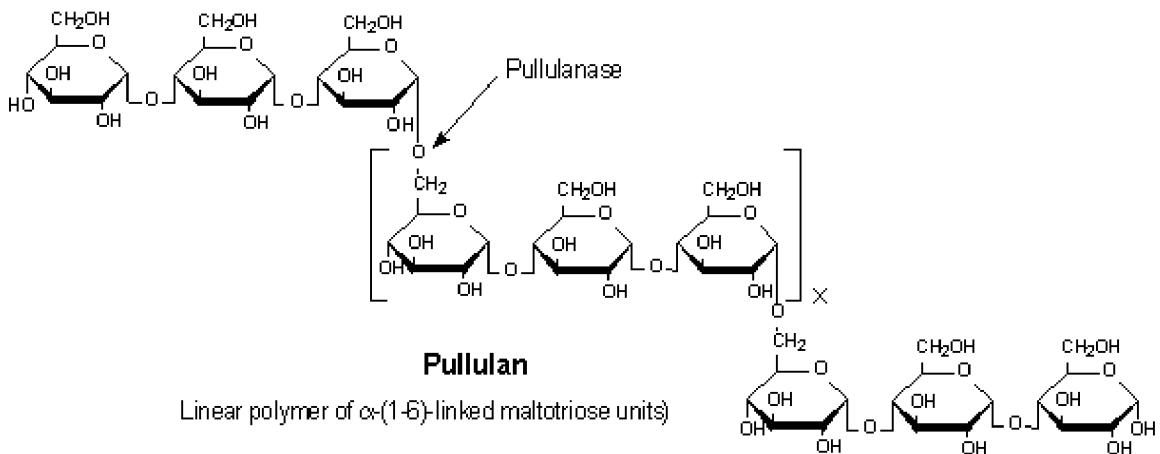
20 Les gomme de xanthane sont représentées par exemple par les produits vendus sous les dénominations Rhodicare par la société RHODIA CHIMIE, sous la dénomination SATIAXANE™ par la société Cargill Texturizing Solutions (pour l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique), sous la dénomination NOVAXAN™ par la société ADM, et sous les dénominations Kelzan® et Keltrol® par la société CP-Kelco.

**Pullulan**

Le Pullulan est un polysaccharide constitué d'unités maltotriose, connues sous le nom d' $\alpha(1,4)$ - $\alpha(1,6)$ -glucane. Trois unités de glucose dans le maltotriose sont connectées par une liaison glycosidiques en  $\alpha(1,4)$ , tandis que les unités maltotriose consécutives sont connectées l'une à l'autre par une liaison glycosidiques en  $\alpha(1,6)$ . Le Pullulan est produit par fermentation à partir de l'amidon, par le champignon *Aureobasidium pullulans*.

Structure chimique de l'unité de base du pullulan :

10



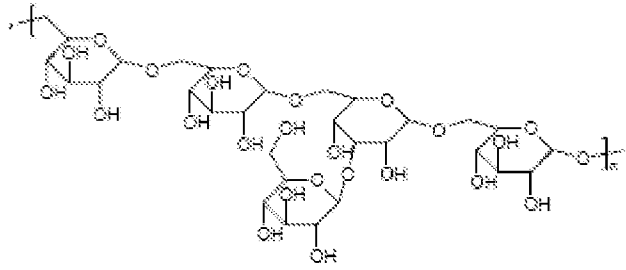
Le pullulan est par exemple produit sous la référence Pullulan PF 20 par le groupe Hayashibara au Japon.

15 **Dextrane et sulfate de dextrane**

Le dextrane est un polysaccharide neutre sans groupe chargé, biologiquement inerte, préparé par fermentation du sucre de betterave contenant uniquement des groupements hydroxyles. Il est synthétisé à partir de saccharose par fermentation en présence de certaines bactéries d'acide lactique, les plus courantes étant *Leuconostoc mesenteroides* et *Streptocoque mutans*. Ce polysaccharide branché est constitué d'une succession de molécules de glucose formant une chaîne de longueurs variable. La chaîne principale est constituée de molécules de glucose liées entre elles par des liaisons glycosidiques en  $\alpha(1,6)$ , et les ramifications sont reliées à la chaîne principale par des liaisons glycosidiques en  $\alpha(1,3)$  (et dans quelques cas, en  $\alpha(1,2)$  et en  $\alpha(1,4)$ ).

25

Structure chimique du dextrane :



Il est possible d'obtenir à partir du dextrane natif par hydrolyse et purification, des fractions de dextrane de poids moléculaires différents. Le dextrane peut en particulier se présenter sous la forme de sulfate de dextrane.

Le dextrane est représenté par exemple par les produits vendus, sous la dénomination Dextran ou Dextran T par la société Pharmacosmos, sous la dénomination Dextran 40 powder ou Dextran 70 powder par la société Meito Sangyo Co. Le sulfate de dextrane est commercialisé par la société PK Chemical A/S sous la dénomination Dextran sulphate.

10

### **Succinoglycane**

Le succinoglycane est un polymère extracellulaire produit par fermentation bactérienne, de haut poids moléculaire et constitué d'unités répétées d'octasaccharides (répétition de 8 sucres). Ces unités sont synthétisées dans les membranes du microorganisme liées aux lipides isoprénoides. La chaîne principale contient 3 glucoses et 1 galactose, et la chaîne latérale contient 4 glucoses. Les sucres sont reliés entre eux par des liaisons glycosidiques  $\beta(1,4)$  et  $\beta(1,3)$ . Le substituant pyruvate est attaché au dernier glucose de la chaîne latérale, en revanche, le succinate peut être lié à l'un des 2 autres glucoses de la même chaîne latérale. En outre, le motif de base des dits succinoglycanes peut contenir des restes d'autres acides organiques, tels que des reste pyruviles ou acétyles, ainsi que d'autres sucres comme l'acide glucuronique et/ou le mannose. Les rapports molaires entre le glucose et de tels restes d'acides organiques sont généralement compris entre (5 à 8) / (0,01 à 2). Les rapports molaires entre lesdits autres sucres et le glucose, sont généralement compris entre (0 à 1) / (5 à 8).

25

Les succinoglycanes peuvent être obtenus par fermentation microbienne, par exemple par fermentation d'un milieu comportant au moins une source carbonée, au moyen d'un microorganisme qui appartient de préférence au genre *Arthrobacter*, tel *Arthrobacter Stabilis*, au genre *Agrobacterium*, tels *Agrobacterium tumefaciens*, *Agrobacterium radiobacter*, ou *Agrobacterium rhizogenes*, au genre *Rhizobium*, au genre *Alcaligenes*, tels *Alcaligenes faecalis*.

30

Les milieux de fermentation comportant la source carbonée ainsi que les procédés de

fermentation sont abondamment décrits dans la littérature.

Le succinoglycane est un polysaccharide anionique qui présente la particularité de posséder une transition hélice-pelote, induite par un changement de température. Cette transition conformationnelle est très coopérative entraînant une modification importante  
5 de la rigidité du polymère.

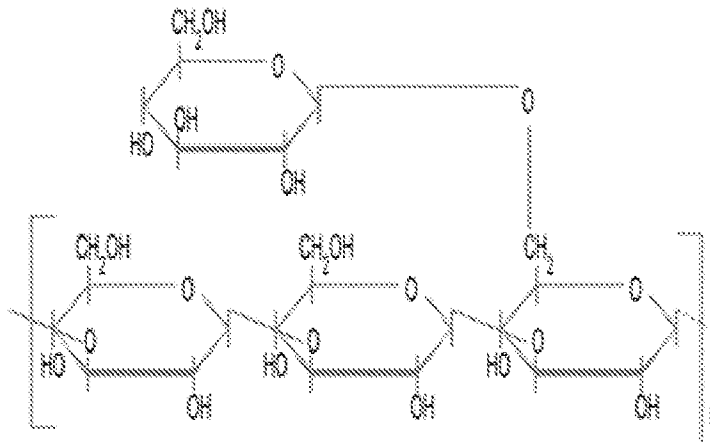
Les succinoglycane sont par exemple commercialisés sous la dénomination Rheozan, par la société Rhodia.

10

**Scléroglycane**

Le scléroglycane est un homopolysaccharide ramifié non ionique, constitué de motifs  $\beta$ -D glucane. Les molécules sont constituées d'une chaîne linéaire principale formée de motifs D-glucose liées par des liaisons  $\beta(1,3)$  et dont un sur trois est lié à un motif D-glucose  
15 latéral par une liaison  $\beta(1,6)$ .

Structure chimique des scléroglycane :



Ces polysaccharides sont obtenus par fermentation d'un milieu à base de sucre et de sels  
20 minéraux, sous l'action d'un microorganisme de type *Sclerotium*, tels que *Sclerotium glucanium* et *Sclerotium rolfsii*. Une description plus complète des scléroglycane et de leur préparation peut être trouvée dans le document US 3,301,848.

Le scléroglycane est par exemple vendu sous la dénomination AMIGEL par la Société  
25 ALBAN MULLER, ou sous la dénomination ACTIGUM™ CS par la société Cargill.

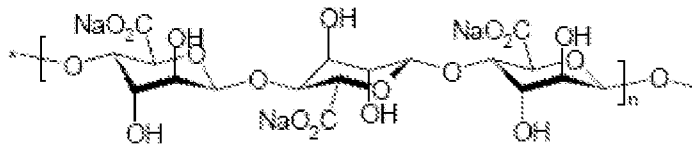
**2. Polysaccharides isolés des algues**

**Composés à base d'acide alginique**

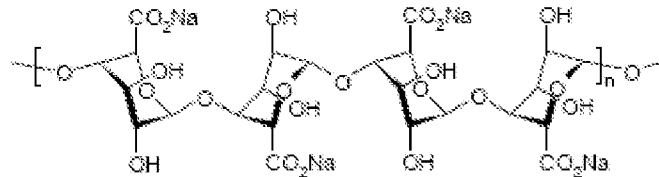
Par « composé à base d'acide alginique », on entend en particulier l'acide alginique, les  
 5 dérivés d'acide alginique et les sels d'acide alginique (alginates) ou desdits dérivés.  
 De préférence, le composé à base d'acide alginique est hydrosoluble.

L'acide alginique, substance naturelle issue des algues brunes ou de certaines  
 bactéries, est un acide polyuronique composé de 2 acides uroniques liés par des  
 10 liaisons (1, 4) glycosidiques : l'acide β-D-Manuronique (M) et l'acide α-L-glucuronique  
 (G), présentant les structures chimiques suivantes :

β-D-mannuronate



15 α-L-glucuronate



L'acide alginique est apte à former des sels hydrosolubles (alginates) avec des métaux  
 alcalins tels que le sodium, le potassium, le lithium, les cations d'amine inférieures et  
 20 d'ammonium substitués tels que la méthylamine, l'éthanolamine, la diéthanolamine, la  
 triéthanolamine. Ces alginates sont hydrosolubles en milieu aqueux à pH=4 mais se  
 dissocient en acide alginique à un pH inférieur à 4.

Ces alginates sont aptes à réticuler entre eux en présence d'agents de complexation,  
 25 par formation de liaisons ioniques entre lesdits agents complexants et le groupe chargé  
 négativement du résidu G. La formation de multiples réticulations entre plusieurs  
 molécules d'alginates entraîne la formation d'une matrice formant un gel insoluble dans  
 l'eau.



On utilise de préférence des composés à base d'acide alginique présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 10 000 à 1 000 000, de préférence de 15 000 à 500 000 et mieux de 20 000 à 250 000.

- 5 Selon un mode de réalisation préféré, le composé à base d'acide alginique est un alginate de sodium ou de potassium.

Les alginates et dérivés sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations SATIALGINE™, CECALGUM™ ou ALGOGEL™ par la société Cargill products, sous la dénomination Protanal™ par la société FMC Biopolymer, sous la 10 dénomination GRINDSTED® Alginate par la société Danisco, sous la dénomination KIMICA ALGIN par la société KIMICA, et sous la dénomination Manuacol® et Manugel® par la société ISP.

15

### **Galactannes**

Le composé X de la composition selon l'invention peut être un galactanne notamment choisi parmi l'agar ou les carraghénanes.

20

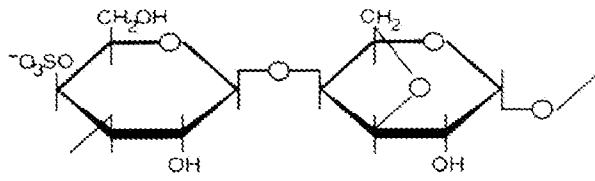
Les carraghénanes sont des polysaccharides anioniques constituant les parois cellulaires de diverses algues rouges (Rhodophycées) appartenant aux familles de Gigartinaceae, Hypneaceae, Furcellariaceae et Polyideaceae. Ils sont généralement obtenus par extraction aqueuse à chaud à partir de souches naturelles desdites algues. Ces polymères linéaires, formés par des motifs disaccharides, sont composés par deux unités 25 D-galactopyranoses liées alternativement par des liaisons  $\alpha(1,3)$  et  $\beta(1,4)$ . Ce sont des polysaccharides très sulfatés (20-50%) et les résidus  $\alpha$ -D-galactopyranosyles peuvent être sous forme 3,6-anhydro. Selon le nombre et la position de groupements ester-sulfate sur le disaccharide de répétition de la molécule, on distingue plusieurs types de 30 carraghénanes à savoir : les kappa-carraghénanes qui possèdent un groupement ester-sulfate, les iota-carraghénanes qui possèdent deux groupements ester-sulfate et les lambda-carraghénanes qui possèdent trois groupements ester-sulfate.

35

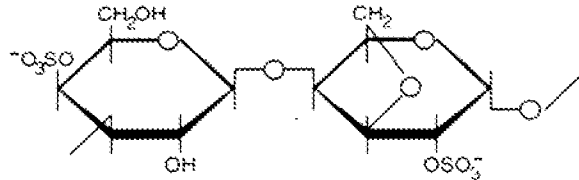
Les carraghénanes présentent notamment les structure chimique suivantes :

Kappa

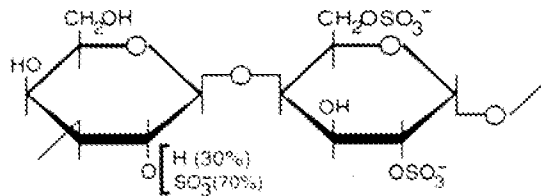
17



Iota



Lambda



5

Les carraghénanes se composent essentiellement de sels de potassium, de sodium, de magnésium, de triéthanolamine et/ou de calcium et d'esters sulfates de polysaccharides.

10 Les propriétés physico-chimiques et les utilisations de ces polysaccharides en tant que gélifiants reposent sur leur capacité à établir des transitions conformationnelles pelote-hélice en fonction de l'environnement thermique et ionique [Kloareg et al. Oceanography and Marine Biology - An annual review 26 : 259-315 (1988)].

15 Les carraghénanes sont notamment commercialisés par la société Seppic sous le nom de Solagum<sup>®</sup>, par la société Gelymar sous la dénomination de Carragel<sup>®</sup>, Carralact<sup>®</sup>, et Carrasol<sup>®</sup>, par la société Cargill, sous les dénominations SATIAGEL<sup>™</sup> et SATIAGUM<sup>™</sup>, et par la société CP-Kelco sous la dénomination GENULACTA<sup>®</sup>, GENUGEL<sup>®</sup> et GENUVISCO<sup>®</sup>.

20

Les galactannes de type Agar sont des polysaccharides du galactose contenu dans la paroi cellulaire de certaines de ces espèces d'algues rouges (rhodophycées). Ils sont formés d'un groupe de polymère dont le squelette de base est une chaîne β(1,3) D-galactopyranose et α(1,4) L 3-6 anhydrogalactose, ces unités se répétant régulièrement et  
 25 alternativement. Les différences à l'intérieur de la famille des agars sont dues à la présence ou non de groupes solvatés méthylés ou carboxyethylés. Ces structures

hybrides sont en général présentes en pourcentage variable, suivant les espèces d'algues et la saison de récolte.

L'agar-agar est un mélange de polysaccharides (agarose et agaropectine) de masse moléculaire élevée, comprise entre 40 000 et 300 000 g.mol<sup>-1</sup>. Il est obtenu en fabricant des jus d'extraction d'algues, généralement par autoclavage, et en traitant ces jus qui comprennent environ 2 % d'agar-agar, afin d'extraire ce dernier.

L'agar est par exemple produit par le groupe B&V Agar Producers, sous la dénomination Gold Agar, Agarite et Grand Agar par la société Hispanagar, et sous les dénominations Agar-Agar, QSA (Quick Soluble Agar), et Puragar par la société Setexam.

### **Furcellarane**

Le furcellarane est obtenu commercialement à partir d'algues rouges *Furcellaria fasztiyata*, présentes principalement dans les mers du Nord de l'Europe. Sa structure est très proche de celle des carraghénanes.

Le furcellarane est par exemple produit par la société Est-Agar.

## **3. Polysaccharides des végétaux supérieurs**

On distingue les polysaccharides homogènes (une seule espèce d'oses) et les hétérogènes composés de plusieurs types d'oses.

### **Polysaccharides homogènes**

#### **1. Glucosanes**

Le composé X présent dans la composition selon l'invention peut être un glucosane, notamment choisi parmi les amidons natifs ou modifiés, les dextrines et dérivés, les celluloses et dérivés ou les fructosanes.

#### **Amidons natifs**

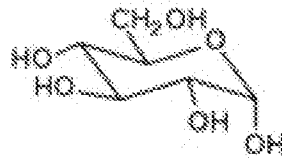
Les amidons utilisables dans la présente invention sont plus particulièrement des macromolécules sous forme de polymères constitués de motifs élémentaires qui sont des unités anhydroglucose (dextrose), liées par liaisons  $\alpha(1,4)$ , de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Le nombre de ces motifs 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 environ (liaison  $\alpha(1,6)$ ). La chaîne totale peut faire entre 10000 et 100000 résidus glucoses.

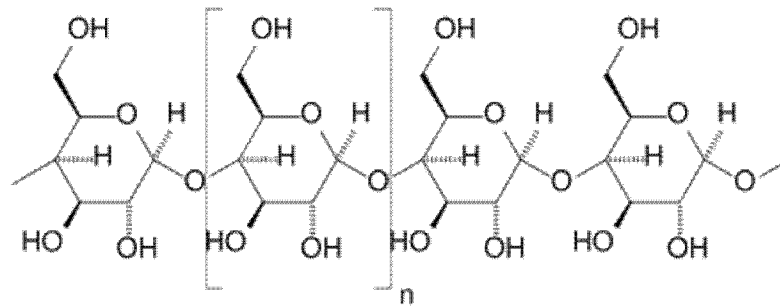
L'amidon est décrit en particulier dans "KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3<sup>ème</sup> édition, volume 21, p.492-507, Wiley Interscience, 1983".

Structure chimique de l'amidon :

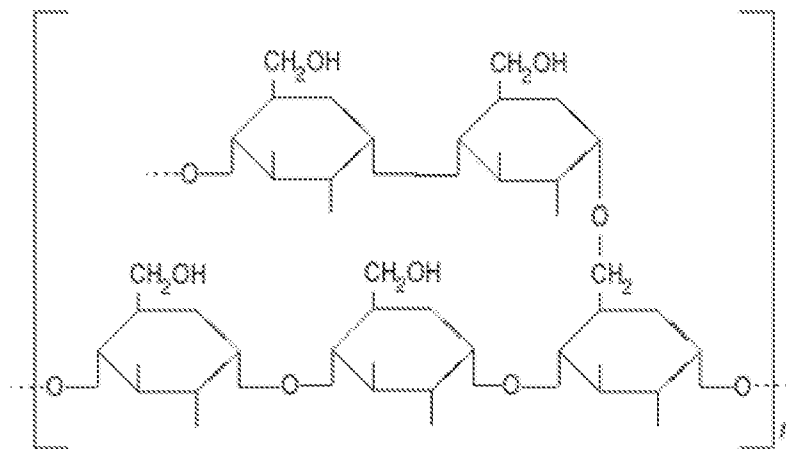
Dextrose



10 Amylose



Amylopectine



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.

Parfois, il y a présence de phytoglycogène (entre 0 et 20 % de l'amidon), un analogue de l'amylopectine mais ramifié tous les 10 à 15 résidus glucose.

5 L'amidon peut se présenter sous forme de granules semi-cristallines : l'amylopectine est organisée en feuillets, l'amylose forme une zone amorphe moins bien organisée entre les différents feuillets.

10 L'amylose s'organise en une hélice droite à six glucoses par tour. Il se dissocie en glucose assimilable sous l'action d'enzymes, les amylases, d'autant plus facilement s'il se trouve sous forme d'amylopectine. En effet, la formation hélicoïdale ne favorise pas l'accessibilité de l'amidon aux enzymes.

15 Les amidons se présentent généralement sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide, dont la taille des particules élémentaires va de 3 à 100 microns. En le traitant par l'eau chaude, on obtient l'empois. Il est exploité dans l'industrie pour ses propriétés d'épaississant et de gélifiant.

20 Les molécules d'amidons ou amyloses utilisés dans la présente invention peuvent avoir comme origine botanique les céréales ou encore les tubercules. Ainsi, les amidons ou amyloses sont par exemple choisis parmi les amidons ou amyloses de maïs, de riz, de manioc, de tapioca, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois.

25 Les amidons natifs sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations C\*Amilogel™, Cargill Gel™, C\* Gel™, Cargill Gum™, DryGel™, C\*Pharm Gel™ 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.

### 30 **Amidons modifiés**

Les amidons utilisés dans la composition de l'invention peuvent être modifiés par une ou plusieurs des réactions suivantes : prégélatinisation, dégradation (hydrolyse acide, oxydation, dextrinisation), substitution (estérification, éthérification), réticulation (estérification), blanchiment.

35 De manière plus particulière, ces réactions peuvent être réalisées de la façon suivante :

- prégélatinisation en faisant éclater les granules d'amidon (par exemple séchage et cuisson dans un tambour sécheur),
- hydrolyse acide engendrant une rétrogradation très rapide au refroidissement,
- oxydation par des oxydants forts (milieu alcalin, en présence d'hypochlorite de sodium NaOCl par exemple) conduisant à la dépolymérisation de la molécule d'amidon et à l'introduction de groupes carboxyle dans la molécule d'amidon (principalement oxydation du groupe hydroxyle en C<sub>6</sub>),
- dextrinisation en milieu acide à haute température (hydrolyse puis repolymérisation),
- réticulation par des agents fonctionnels capables de réagir avec les groupes hydroxyle des molécules d'amidon qui vont ainsi être liées entre elles (par exemple avec des groupes glyceryl et/ou phosphate)
- estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (acétyl), hydroxyalkylés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (hydroxyéthyl, hydroxypropyl), carboxyméthyl, octénylsuccinique.

15

On peut notamment obtenir par réticulation avec des composés phosphorés, des phosphates de monoamidon ( du type Am-O-PO-(OX)<sub>2</sub>), des phosphates de diamidon ( du type Am-O-PO-(OX)-O-Am) ou même de triamidon (du type Am-O-PO- (O-Am)<sub>2</sub>) ou leurs mélanges.

20

X désigne notamment les métaux alcalins (par exemple sodium ou potassium), les métaux alcalinoterreux (par exemple calcium, magnésium), les sels d'ammoniaque, les sels d'amines comme ceux de la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'amino-3 propanediol-1,2, les sels ammoniums issus des aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline.

25

Les composés phosphorés peuvent être par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium.

30

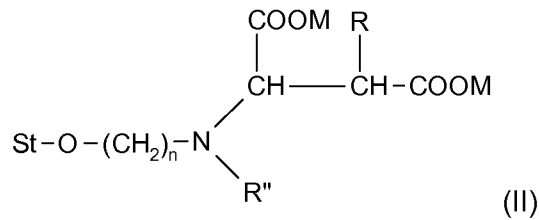
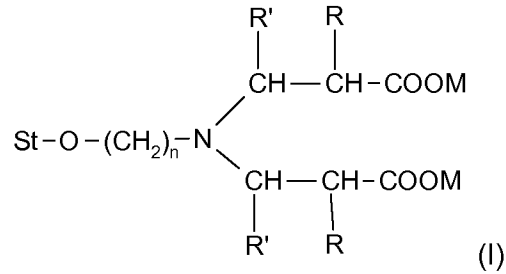
D'autres amidons oxydés sont décrit ultérieurement dans la description.

Selon l'invention, on peut aussi utiliser des amidons amphotères, ces amidons amphotères contiennent un ou plusieurs groupements anioniques et un ou plusieurs groupements cationiques. Les groupements anioniques et cationiques peuvent être liés au même site réactif de la molécule d'amidon ou à des sites réactifs différents; de préférence ils sont liés au même site réactif. Les groupements anioniques peuvent être de

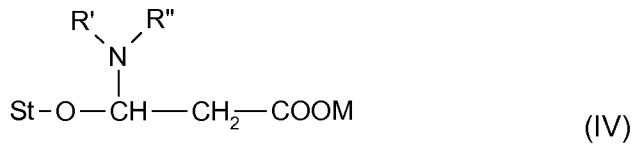
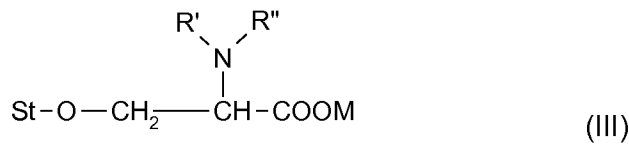
35

type carboxylique, phosphate ou sulfate et de préférence carboxylique. Les groupements cationiques peuvent être de type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Les amidons amphotères sont notamment choisis parmi les composés de formules suivantes :

5



10



formules dans lesquelles :

St-O représente une molécule d'amidon,

15 R, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R', identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un groupement -COOH,

n est un entier égal à 2 ou 3,

M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou  
20 alcalinoterreux tels que Na, K, Li, NH<sub>4</sub>, un ammonium quaternaire ou une amine organique,

R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces composés sont notamment décrits dans les brevets US 5,455,340 et US 4,017,460 qui sont inclus à titre de référence.

5 Les molécules d'amidons peuvent être issues de toutes les sources végétales d'amidon telles que notamment le maïs, la pomme de terre, l'avoine, le riz, le tapioca, le sorgho, l'orge ou le blé. On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus.

10 Les amidons modifiés sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations C\*Tex-Instant (adipate prégélatinisé), C\*StabiTex-Instant (phosphate prégélatinisé), C\*PolarTex-Instant (hydroxypropylé prégélatinisé), C\*Set (hydrolyse acide, oxydation), C\*size (oxydation), C\*BatterCrisp (oxydation), C\*DrySet (dextrinisation), C\*Tex<sup>TM</sup> (adipate de diamidon acétylé), C\*PolarTex<sup>TM</sup> (phosphate de diamidon hydroxypropylé), C\* StabiTex<sup>TM</sup> (phosphate de diamidon, phosphate de diamidon acétylé)  
15 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  
20 STARCH (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).

A titre d'exemples d'amidons oxydés, on utilisera notamment ceux commercialisés sous la dénomination C\*size de la société Cargill.

25

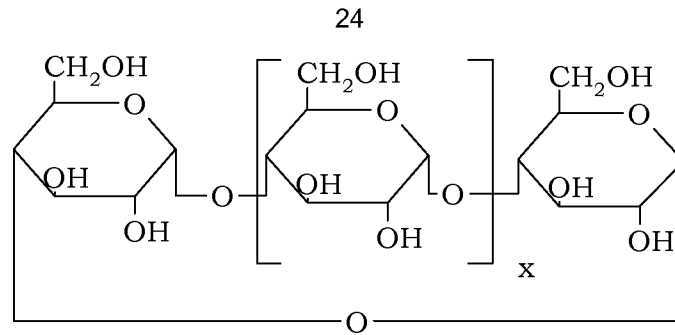
### **(Cyclo)dextrine et dérivés**

Les cyclodextrines sont une famille d'oligosaccharides cycliques composés de sous-unités glucopyranose liées en  $\alpha(1,4)$ . Ces produits naturels résultants de la dégradation de l'amidon par la bactérie *Bacillus macerans*, ont été découverts en 1891 par Villiers.  
30 Trois familles sont principalement utilisées ou étudiées les  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyclodextrines selon quelles sont formées de 6, 7 ou 8 sous unités (des familles de plusieurs dizaines de sous unités ont été synthétisées dans des buts de recherche).

La formule brute de la  $\beta$ -cyclodextrine est  $C_{42}H_{70}O_{35}$ , sa masse molaire est donc de 1134,98 g.mol<sup>-1</sup>, son numero CAS est le 7585-39-9.

35 Les cyclodextrines sont notamment des oligosaccharides de formule :





dans laquelle x peut être un nombre égal à 4 (ce qui correspond à l' $\alpha$ -cyclodextrine), à 5 ( $\beta$ -cyclodextrine) ou à 6 ( $\gamma$ -cyclodextrine).

5

De nombreux dérivés peuvent être obtenus à partir des cyclodextrines naturelles : les groupements hydroxyles des unités glucopyranose peuvent être aminés, estérifiés ou éthérifiés. La synthèse de ces dérivés a souvent pour but d'améliorer la solubilité. Parmi les cyclodextrines les plus étudiées on trouve la  $\beta$ -cyclodextrine (BCD, naturelle), l'hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrine (HPCD) et la méthyl- $\beta$ -cyclodextrine (MCD).

10

On peut notamment utiliser une beta-cyclodextrine vendu par la société WACKER sous la dénomination CAVAMAX W7 et une gamma-cyclodextrine vendu par la société WACKER sous la dénomination CAVAMAX W8.

15

Les dérivés de cyclodextrines sont par exemple les méthyl cyclodextrines tels que la méthyl-beta-cyclodextrine commercialisée par la société WACKER sous la dénomination CAVASOL W7.

20

### **Cellulose et dérivés**

Le composé X selon l'invention peut également être une cellulose ou l'un de ses dérivés notamment éthers ou esters de cellulose (ex : méthylcellulose, carboxyméthylcellulose, hydroxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxyméthylpropylcellulose, acétate de cellulose, nitrate de cellulose, nitrocellulose).

25

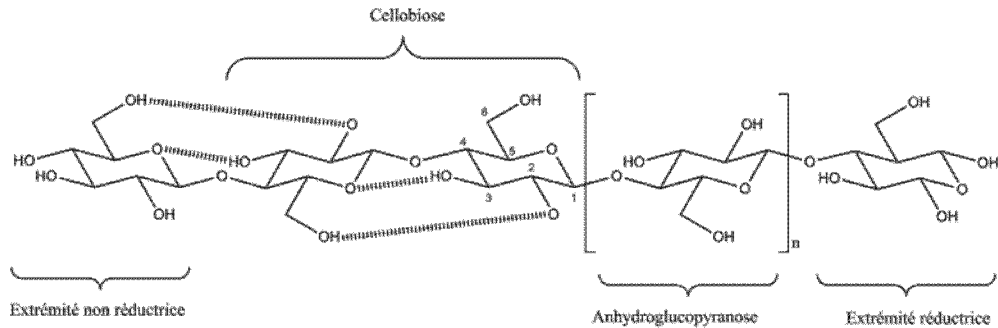
L'invention peut aussi contenir un polymère associatif cellulosique. Par composé cellulosique, on entend selon l'invention tout composé polysaccharidique possédant dans sa structure des enchaînements linéaires de résidus anhydroglucopyranose (AGU) unis par des liaisons glycosidiques  $\beta(1,4)$ . Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent 3 fonctions hydroxyles : 2 alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position

30

6). Les polymères ainsi formés s'associent entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose (environ 1500 molécules par fibre).

Le degré de polymérisation diffère énormément selon l'origine de la cellulose; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers.

La cellulose présente la structure chimique suivante :



10

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner des dérivés cellulosiques possédant des propriétés propres. Les dérivés de celluloses peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques. Parmi ces dérivés, on distingue les éthers de celluloses, les esters de celluloses et les esters éthers de celluloses.

15

Parmi les éthers de cellulose non ioniques, on peut citer les alkylcelluloses telles que les méthylcelluloses et les éthylcelluloses ; les hydroxyalkylcelluloses telles que les hydroxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses et les hydroxypropylcelluloses ; les celluloses mixtes hydroxyalkyl-alkylcelluloses telles que les hydroxypropyl-méthylcelluloses, les hydroxyéthyl-méthylcelluloses, les hydroxyéthyl-éthylcelluloses et les hydroxybutyl-méthylcelluloses.

20

Parmi les éthers de cellulose anioniques, on peut citer les carboxyalkylcelluloses et leurs sels. A titre d'exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses et leurs sels de sodium.

25

Parmi les éthers de cellulose cationiques, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses quaternisées réticulées ou non. Le quaternisant peut être notamment le chlorure de glycidyltriméthylammonium ou une amine grasse telle que la laurylamine ou la stéarylamine. Comme autre éther de cellulose cationique, on peut citer l'hydroxyéthylcellulosehydroxypropyltriméthylammonium.

30

Parmi les esters de celluloses, on trouve les esters inorganiques de cellulose (nitrates, sulfates, ou phosphates de cellulose...), les esters organiques de cellulose (monoacétates, triacétates, amidopropionates, acétatebutyrates, acétatepropionates ou acétatetrimellitates de cellulose....) et les esters mixtes organique/inorganique de cellulose tels que les acétatebutyratesulfates et les acétatepropionatesulfates de cellulose. Parmi les esters éthers de cellulose, on peut citer les phtalates d'hydroxypropylméthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.

Les composés cellulosiques de l'invention peuvent être choisis parmi les celluloses non substituées et les celluloses substituées.

Les celluloses et dérivés sont représentés par exemple par les produits vendus sous les dénominations Avicel<sup>®</sup> (microcristalline cellulose, MCC) par la société FMC Biopolymers, sous la dénomination Cekol (carboxyméthylcellulose) par la société Noviant (CP-Kelco), sous la dénomination Akucell AF (sodium carboxyméthylcellulose) par la société Akzo Nobel, sous la dénomination Methocel<sup>™</sup> (éthers de cellulose) et Ethocel<sup>™</sup> (éthylcellulose) par la société DOW, sous les dénominations Aqualon<sup>®</sup> (carboxyméthylcellulose et sodium carboxyméthylcellulose), Benecel<sup>®</sup> (méthylcellulose), Blanose<sup>™</sup> (carboxyméthylcellulose), Culminal<sup>®</sup> (Méthylcellulose, hydroxypropyl méthylcellulose), Klucel<sup>®</sup> (hydroxypropylcellulose), Polysurf<sup>®</sup> (cétyle hydroxyéthylcellulose) et Natrosol<sup>®</sup> CS (hydroxyéthylcellulose) par la société Hercules Aqualon.

## 25 **2. Fructosanes**

Le composé X présent dans la composition selon l'invention peut notamment être un fructosane choisi parmi l'inuline et ses dérivés (notamment dicarboxy et carboxyméthyl inulines).

30 Les fructanes ou fructosanes sont des oligosaccharides ou des polysaccharides comprenant un enchaînement d'unités anhydrofructose éventuellement associé à un plusieurs résidus saccharidiques différents du fructose. Les fructanes peuvent être linéaires ou ramifiés. Les fructanes peuvent être des produits obtenus directement à partir d'une source végétale ou microbienne ou bien des produits dont la longueur de chaîne a été modifiée (augmentée ou réduite) par fractionnement, synthèse ou hydrolyse en particulier enzymatique. Les fructanes ont généralement un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 2 à environ 60.

On distingue 3 groupes de fructanes. Le premier groupe correspond à des produits dont les unités fructose sont pour la plupart liées par des liaisons  $\beta(2,1)$ . Ce sont des fructanes essentiellement linéaires tels que les inulines.

Le second groupe correspond également à des fructoses linéaires mais les unités fructose sont essentiellement liées par des liaisons  $\beta(2,6)$ . Ces produits sont des levanes.  
Le troisième groupe correspond à des fructanes mixtes, c'est à dire ayant des enchainements  $\beta(2,6)$  et  $\beta(2,1)$ . Ce sont des fructanes essentiellement ramifiés tels que les graminanes.

Les fructanes préférés dans les compositions selon l'invention sont les inulines. L'inuline peut être obtenue par exemple à partir de chicorée, de dahlia ou de topinambours. De préférence, l'inuline utilisée dans la composition selon l'invention est obtenue par exemple à partir de chicorée.

Les polysaccharides, en particulier les inulines, utilisés dans les compositions selon l'invention peuvent être modifiés hydrophobes. En particulier, elles sont obtenues par greffage de chaînes hydrophobes sur le squelette hydrophile du fructane.

Les chaînes hydrophobes susceptibles d'être greffées sur la chaîne principale du fructane peuvent notamment être des chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, ayant de 1 à 50 atomes de carbone, telles que les groupements alkyle, arylalkyle, alkylaryle, alcoylène; des groupements divalents cycloaliphatiques ou des chaînes organopolysiloxanes. Ces chaînes hydrocarbonées ou organopolysiloxanes peuvent notamment comprendre une ou plusieurs fonctions ester, amide, uréthane, carbamate, thiocarbamate, urée, thio-urée, et/ou sulfonamide tels que notamment méthylènedicyclohexyl et isophorone ; ou des groupements divalents aromatiques tels que phénylène.

En particulier, le polysaccharide, notamment de l'inuline, présente un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 2 à environ 60, et un degré de substitution inférieur à 2 sur la base d'une unité fructose.

Selon un mode préféré de réalisation, les chaînes hydrophobes présentent au moins un groupement alkyle carbamate de formule  $R-NH-CO-$  dans laquelle R est groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone.

Selon un mode plus préféré de réalisation, les chaînes hydrophobes sont des groupements lauryle carbamate.

L'inuline utilisée pour cette invention est représentée par exemple par les produits vendus sous la dénomination Beneo™ inulin par la société Orafiti, et sous la dénomination Frutafit® par la société Sensus. A titre illustratif et non limitatif des inulines modifiées hydrophobes pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut citer la stéaroyl inuline telle que celles vendues sous les dénominations Lifidrem INST par la société Engelhard et Rheopearl INS par la société Ciba ; la palmitoyl inuline ; l'undécylénoyl inuline telle que celles vendues sous les dénominations Lifidrem INUK et Lifidrem INUM par la société Engelhard; et l'inuline lauryl carbamate tel que celui vendu sous la dénomination INUTEK SP1 par la société Orafiti.

### **Polysaccharides hétérogènes :**

#### 15 **Gommes**

Les polysaccharides utilisables selon l'invention peuvent être des gommes comme par exemple la gomme de cassia, karaya, konjac, adragante, acacia ou arabique.

#### **Gomme arabique**

20 La gomme arabique dont la gomme du Sénégal (*Acacia seyal*, famille des Leguminosae) est la variété principale, consiste en un exsudat de sève descendante solidifié, amalgamé naturellement ou par incision, sur le tronc et au pied d'arbres, de la famille des acacias.

La gomme arabique est un polysaccharide acide fortement ramifié qui se présente sous la forme de mélanges de sels de potassium, de magnésium et de calcium. Les éléments monomères de l'acide libre (acide arabique) sont le D-galactose, le L-arabinose, le L-rhamnose et l'acide D-glucuronique. On admet que les gommes arabiques se composent au moins de deux fractions de polysaccharides de structures différentes. La fraction de masse moléculaire supérieure contient une part d'acides aminés modeste mais déterminante pour ses propriétés. La masse moléculaire moyenne indiquée oscille entre 200 et 300 kDa.

On trouve la gomme arabique dans le commerce sous forme de poudre ou de cristaux non moulus plus ou moins ronds de couleur jaune blanche à jaune brunâtre. La surface extérieure des cristaux est mate et fendillée et leurs cassures sont vitreuses ; elles sont souvent également traversées par de fines fissures. La gomme est fade et inodore. Elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

La gomme arabique est caractérisé par trois fractions principales, une fraction arabinogalactane (AG) avec très petite fraction protéique, représentant 88 % de la gomme et ayant d'une masse moléculaire de 250 000 Da, un complexe arabinogalactane – protéine (AGP) ayant une haute masse moléculaire ( $1,5 \cdot 10^6$ ) - complexe de protéine (AGP) représentant environ 10 % en poids de la gomme, et une glycoprotéine (GI) avec une masse moléculaire de 200 000 Da, composant 1,2 % de la gomme.

Les blocs de glucide (AG) sont liés ensemble par une chaîne de polypeptide principale. Les blocs de glucide sont constitués d'un squelette de galactopyranose liés en  $\beta(1,3)$ , avec des nombreuses ramifications liées aux résidus galactopyranose en  $\beta(1,6)$  et contenant des sucres arabinofuranose, arabinopyranose (Ara), rhamnopyranose (Rha), des acides glucuroniques (GlcA) et de l'acide 4-O-methylglucoronique.

La gomme arabique peut être précipitée en présence de cations trivalents et par des sels comme des silicates, borates et le nitrate de mercure.

La gomme arabique utilisée pour cette invention est représentée par exemple par les produits vendus sous la dénomination Eficacia™ par la société Colloïdes Naturels International, par le produit vendu sous la dénomination Gum Arabic quick Gum Type 8074 par la société Max Haenelt, par le produit vendu sous la dénomination Gomme Arabique Poudre 396D vendu par la société Alland & Robert, par le produit vendu sous la dénomination Ticamulsion B-2001 par la société TIC Gums.

### **Gomme adragante**

La gomme adragante, encore appelée tragacanthé ou gomme de dragon, est un exsudat obtenu à partir de la sève mucilagineuse séchée d'une vingtaine d'espèces de plantes du genre *Astracantha* (autrefois *Astragalus*) originaires du sud-est de l'Europe et du sud-ouest de l'Asie.

Cette gomme est un mélange complexe de plusieurs polysaccharides. Les deux fractions principales sont la tragacanthine (60-70%) et la bassorine, aussi appelée "acide tragacanthique" (30-40%). Au contact de l'eau, la tragacanthine se dissout pour former un hydrosol colloïdal, tandis que la bassorine insoluble gonfle pour former un gel. En utilisant une petite quantité d'eau, on obtient une pâte adhésive.

Les résidus de sucre constitutifs de cet arabinogalactane sont à 75 % du L-arabinose, à 12 % du D-galactose, à 3 % de l'acide méthyl ester D-galacturonique et du L-rhamnose. L'acide tragacanthique est soluble dans l'eau et est constitué d'un squelette d'acide  $\alpha$ -D-galactopyranosyluronic lié en (1,4), avec des ramifications courtes telles que des résidus D-xylopyranose liés en  $\beta(1,3)$ , des dimères D-xylopyropyranosyl-1,2-  $\alpha$ -l-

fucopyranose liés en  $\beta(1,3)$ , et des dimères D-xylopyranose-1,2-d-galactopyranose liés en  $\beta(1,3)$ .

Les sucres constitutifs de la gomme adragante sont donc en proportions relatives 43 % d'acide D-galacturonique, 40 % de D-xylose, 10 % de L-fucose et 4% de D-galactose. La  
5 masse moléculaire moyenne de l'acide tragacanthique est de l'ordre de 840 000 Da.

### **Gomme karaya**

La gomme Karaya est un polysaccharide partiellement acétylé, de haut poids moléculaire, exsudée par des arbres de l'espèce *Sterculia* (*Urens* et *Setigera*), est une des gommes  
10 naturelles les moins solubles dans l'eau. Elle gonfle pour donner une dispersion colloïdale visqueuse.

La gomme karaya est un polysaccharide acide fortement acétylé, avec un squelette constitué d'une alternance de motifs d'acide  $\alpha$ -D-galacturonopyranosyluronique liés en (1,4) et de résidus  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyle liés en (1,2). Des groupements de  $\beta$ -D-galactopyranosyle et d'acide D-glucuronopyranosyluronique sont branchés sur les  
15 oxygènes (O2 et O3) des résidus d'acides galacturonique, tandis que la moitié des résidus rhamnose sont liés (en O4) à des résidus  $\beta$ -D-galactopyranosyle en (1,4). La molécule a aussi 13 % en poids de groupes acétyle. La gomme karaya est peu soluble dans l'eau, cependant, elle se gonfle aisément dans l'eau froide pour occuper plusieurs  
20 fois son volume original, particulièrement à faible granulométrie particulière (< 200 mesh), donnant une dispersion qui apparaît homogène

La gomme karaya utilisée pour cette invention est représentée par exemple par les produits vendus sous les dénominations Gomme Karaya Poudre par la société Alland &  
25 Robert.

**Galactomannanes** (guar, caroube, fenugrec, gomme tara) et dérivés (guar phosphaté, hydroxypropyl guar, ..) :

30

Les galactomannanes sont des polysides non ioniques extraits de l'albumen de graines de légumineuses dont ils constituent le glucide de réserve.

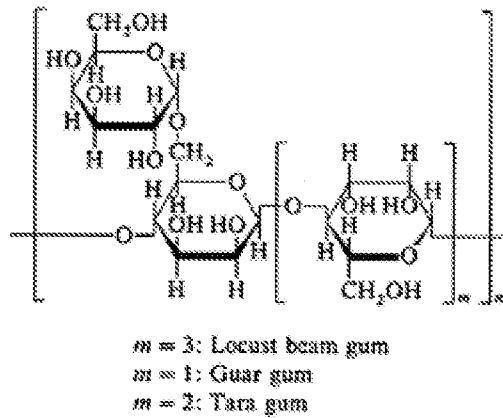
Les galactomannanes sont des macromolécules constituées d'une chaîne principale d'unités D-mannopyranose liées en  $\beta(1,4)$ , portant des branchements latéraux constitués  
35 d'une seule unité D-galactopyranose liée en  $\alpha(1,6)$  à la chaîne principale. Les différents galactomannanes se distinguent d'une part par la proportion d'unités  $\alpha$ -D-galactopyranose

présentes dans le polymère, et d'autre part par des différences significatives en terme de distribution des unités galactose le long la chaîne de mannose.

Le rapport mannose/galactose (M/G) est de l'ordre de 2 pour la gomme guar, de 3 pour la gomme tara et de 4 pour la gomme de caroube. La molécule de guar possède donc en moyenne deux fois plus de branchements que la caroube. Cependant, au sein d'un même échantillon, ce rapport peut varier selon les fractions. La connaissance du rapport M/G constitue un des moyens de caractériser l'échantillon bien qu'il n'informe pas sur la distribution statistique des résidus galactosyles sur la chaîne principale.

10

Les galactomannanes présentent la structure chimique suivante:



La gomme tara est caractérisée par une distribution des chaînes latérales plus statistiquement aléatoire tandis que la caroube est caractérisé par une distribution non statistiquement aléatoire et non régulière, avec une alternance de blocs non substitués de longueur intermédiaire (régions lisses) et de blocs ramifiés (régions chevelues). La farine de guar possède très peu de régions lisses, avec une distribution très régulières des chaînes latérales de galactose.

Comme pour la cellulose, les galactomannanes utilisables selon l'invention contiennent des groupes hydroxyles primaires et secondaires, qui, en principe, peuvent être dérivés et substitués. Au niveau industriel, seuls les dérivés hydroxyalkyl, carboxyméthyl et des dérivées cationiques, ainsi que des qualités partiellement dépolymérisées, sont commercialisées.

Les dérivés hydroxyalkyle utilisables selon l'invention sont obtenus par exemple en traitant les galactomannanes avec l'éthylène ou de l'oxyde de propylène en milieu alcalin.



Ces dérivées diffèrent de la matière première par leur cinétique d'hydratation plus rapide et leur meilleure solubilité.

5 Les produits utilisables selon l'invention peuvent également être des dérivés carboxyméthylés. Ces dérivés sont obtenus par "éthérisation" d'une certaine partie des groupes hydroxyle avec l'acide chlorhydrique ou le chloroacétate de sodium. À la différence des carboxyméthylcelluloses, qui sont solubles seulement à partir de degrés de substitution de 0,7 à 1,0, les galactomannanes (si non déjà solubles avant modification chimique) deviennent complètement solubles à un degré de substitution inférieur à 0,05.

10

Les produits utilisables selon l'invention peuvent également être des dérivés cationiques. Des dérivées cationiques sont obtenus par le traitement des galactomannanes avec des amines organiques appropriées comme le chlorure de 2-hydroxy-3-chloropropyltriméthylammonium ou son produit de réaction le chlorure 2,3-  
15 époxypropyltriméthylammonium, qui se forme en milieu alcalin.

Enfin, les produits utilisables selon l'invention peuvent être des galactomannanes partiellement dépolymérisés, présentant de ce fait des viscosités réduites. Ces dépolymérisations sont obtenues par hydrolyse acide, oxydation, ou dégradation  
20 enzymatique.

### **Guar**

La gomme de guar est caractérisée par un ratio mannose : galactose de l'ordre de 2 : 1.  
25 Le groupement galactose est régulièrement distribué le long de la chaîne de mannose.

Les gommages de guar utilisables selon l'invention peuvent être non ioniques, cationiques ou anioniques.

30 Selon l'invention, on peut utiliser les gommages de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées.

Les gommages de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination Vidogum GH, Vidogum G et Vidocrem par la société Unipektin et  
35 sous la dénomination Jaguar par la société Rhodia, sous la dénomination Meypro® Guar par la société Danisco, sous la dénomination VISCOGUM™ par la société Cargill, et sous la dénomination Supercol® guar gum par la société Aqualon.

Les gommés de guar non-ioniques hydrolysées utilisables selon l'invention sont par exemple représentées par les produits vendus sous la dénomination Meyprodor<sup>®</sup> par la société Danisco.

5

Les gommés de guar non-ioniques modifiées utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

10

Ces gommés de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

15

Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2.

20

De telles gommés de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales Jaguar HP 60, Jaguar HP 105 et Jaguar HP 120 (hydroxypropyl guar), par la société Rhodia, ou sous la dénomination N-Hance<sup>®</sup> HP (hydroxypropyl guar) par la société AQUALON.

25

Les compositions conformes à l'invention peuvent comprendre en outre une gomme de galactomannane cationique. De préférence la gomme de galactomannane est une gomme de guar cationique.

Les gommés de galactomannane cationiques ont de préférence une densité de charge cationique inférieure ou égale à 1,5 meq/g et plus particulièrement comprise entre 0,1 et 1 meq./g. La densité de charge peut être déterminée selon la méthode Kjeldahl. Elle correspond en général à un pH de l'ordre de 3 à 9.

De manière générale, au sens de la présente invention, on entend par "gomme de galactomannane cationique" toute gomme de galactomannane contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

35

Les groupements cationiques préférés sont choisis parmi ceux comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires.

- 5 Les gommes de galactomannane cationiques utilisées ont généralement une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

10 Les gommes de galactomannane cationiques utilisables selon la présente invention sont par exemple des gommes comportant des groupements cationiques trialkyl ( $C_1$ -  $C_4$ ) ammonium. De préférence, 2 à 30 % en nombre des fonctions hydroxyle de ces : gommes porte des groupements cationiques trialkylammonium.

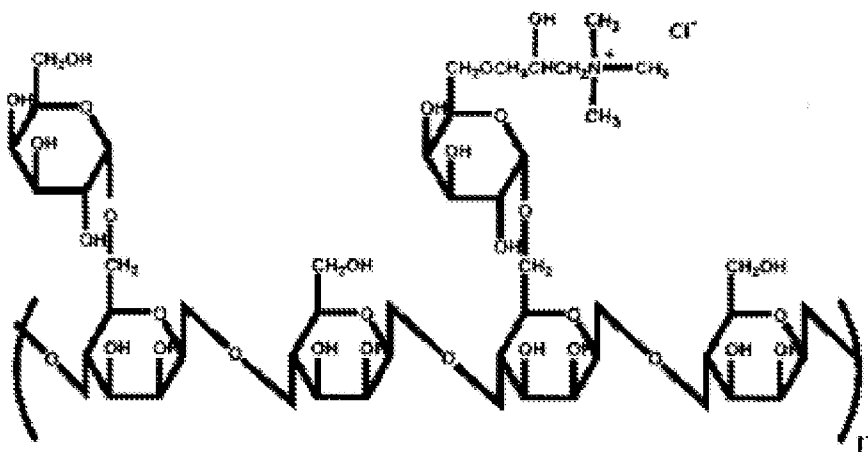
15 Parmi ces groupements trialkylammonium, on peut tout particulièrement citer les groupements triméthylammonium et triéthylammonium.

Encore plus préférentiellement, ces groupements représentent de 5 à 20 % en poids du poids total de la gomme de galactomannane modifiée.

- 20 Selon l'invention, on utilise de préférence une gomme de guar comportant des groupements hydroxypropyl triméthylammonium, c'est à dire une gomme de modifiée guar par exemple par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

Exemple de structure de guar cationique :

25



Ces gommages de galactomannane en particulier de guar modifiées par des groupements cationiques sont des produits déjà connus en eux-mêmes et sont par exemple décrits dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307. De tels produits sont par ailleurs vendus  
5 notamment sous les dénominations commerciales de Jaguar EXCEL, Jaguar C13 S, Jaguar C 15, Jaguar C 17 et Jaguar C162 (Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Rhodia, sous la dénomination Amilan<sup>®</sup> Guar (Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Degussa, et sous la dénomination N-Hance<sup>®</sup> 3000 (Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Aqualon.

10

Selon l'invention, la gomme de galactomannane cationique peut représenter de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,005 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,01 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

15

Les gommages de guar anioniques utilisables selon l'invention sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique, sulfénique, phosphorique, phosphonique ou acide pyruvique. De préférence le groupement anionique est un groupement acide carboxylique. Le groupement anionique peut également se présenter sous forme d'un sel d'acide, notamment un sel de sodium, de calcium, de  
20 lithium ou de potassium.

Les gommages de guar anioniques utilisables selon l'invention sont préférentiellement des dérivés de guar carboxyméthylés (carboxyméthyl guar ou carboxyméthyl hydroxypropyl guar).

25

### **Caroube**

30

La gomme de caroube est extraite des graines de caroubier (*Ceratonia siliqua*), qui est un arbre à feuillage persistant originaire de Syrie et d'Asie mineure, mais cultivé sur tout le littoral méditerranéen.

Les sucres galactose ne sont pas également régulièrement distribués le long de la chaîne, mais ont tendance à être groupés ensemble en blocs. Les chaînes ont une structure irrégulière avec des zones "lisses" et des zones substituées en alternance.

35

La gomme de caroube utilisable dans cette invention peut être modifiée chimiquement, suivant les mêmes modifications chimiques que celles décrites précédemment pour la gomme de guar.

5 La gomme de caroube non modifiée utilisable dans cette invention est vendue par exemple sous la dénomination Viscogum™ par la société Cargill, sous la dénomination Vidogum L par la société Unipektin, sous la dénomination Grinsted® LBG par la société Danisco.

10 Les gommes de caroube modifiée chimiquement utilisable dans cette invention peuvent être représentées par exemple par les caroubes cationiques vendues sous la dénomination Catinal CLB (caroube Hydroxypropyltrimonium Chloride) par la société Toho.

### 15 **Gomme TARA**

La gomme de tara utilisable dans cette invention peut être modifiée chimiquement, suivant les mêmes modifications chimiques que celles décrites précédemment pour la gomme de guar.

20

La gomme Tara utilisable dans le cadre de cette invention est vendue par exemple sous la dénomination Vidogum SP par la société Unipektin.

### 25 **Glucomannanes (gomme de konjac):**

Le glucomannane est un polysaccharide de poids moléculaire élevé (  $500\ 000 < M_{\text{glucomannane}} < 2\ 000\ 000$  ), composé d'unités de D-mannose et de D-glucose avec une ramification toutes les 50 ou 60 unités environ. On le trouve dans le bois mais c'est aussi le principal constituant de la gomme de Konjac. Le konjac (*Amorphophallus konjac*) est une plante de la famille des Araceae.

Structure chimique de la gomme de konjac :



Les produits utilisables selon l'invention sont par exemple vendus sous la dénomination Propol<sup>®</sup> et Rheolex<sup>®</sup> par la société Shimizu.

5

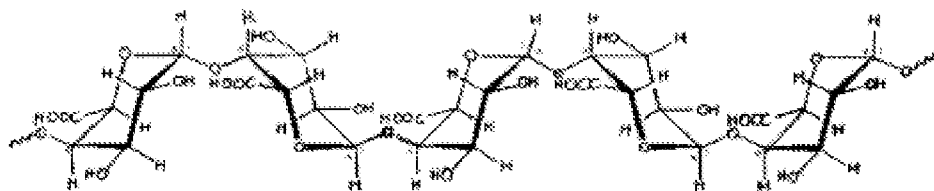
### **Pectines LM et HM, et dérivés**

Les pectines, ou plus largement les substances pectiques, sont des polysides, rattachées aux glucides. Ce sont des substances exclusivement d'origine végétale. La pectine est présente en grande quantité dans certaines algues, dans les pépins et les zestes de groseille, de pomme, de coing, de citron. Les pectines sont extraites de la matière première par solubilisation en milieu acide à chaud, puis par précipitation dans de l'alcool. Le précipité est ensuite lavé à l'aide d'une solution de soude pour obtenir le pH désiré.

Les pectines sont des polymères de polysaccharides acides. Les pectines sont des polymères linéaires d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique (au moins 65 %) liés en position 1 et 4, avec une certaine proportion de groupes carboxyliques estérifiés avec un groupement méthanol. Environ 20 % des sucres constituant la molécule de pectine sont des sucres neutres (L-rhamnose, D-glucose, D-galactose, L-arabinose, D-xylose). Les résidus de L-rhamnose se trouvent dans toutes les pectines, intégrés à la chaîne principale en positions 1,2. Ils sont à l'origine du caractère non linéaire de la chaîne principale (cf. structure chimique). Leur poids moléculaire est de l'ordre de  $10^5$  g/mol.

25

Structure chimique (acide polygalacturonique) :



Les molécules d'acide uroniques possèdent des fonctions carboxyles. Cette fonction confère aux pectines la capacité d'échanger des ions, lorsque ceux-ci sont sous forme  $\text{COO}^-$ . Les ions bivalents (calcium en particulier) ont la capacité de former des ponts ioniques entre deux groupements carboxyles de deux molécules de pectine différentes.

30

A l'état naturel, une certaine proportion des groupes carboxyliques sont estérifiés par un groupe méthanol. Le degré d'estérification naturel d'une pectine peut varier entre 70 (pomme, citron) et 10 % (fraise) suivant la source utilisée. A partir de pectines de haut degré d'estérification, il est possible d'hydrolyser les groupement  $-\text{COOCH}_3$ , afin d'obtenir des pectines faiblement estérifiées. Selon la proportion de monomères méthylés ou non, la chaîne est donc plus ou moins acide. On définit ainsi les pectines HM (High methoxy), ayant un degré d'estérification supérieur à 50 %, et les pectines LM (Low Methoxy), ayant un degré d'estérification inférieur à 50%.

Dans le cas des pectines amidées, le groupement  $-\text{OCH}_3$  est substitué par un groupement  $-\text{NH}_2$ .

Le degré d'estérification influence les propriétés de gélification des pectines HM. Le groupe ester est moins hydrophile que le groupe acide, et par conséquent une pectine HM (avec un haut degré d'estérification) gélifie à une température plus haute qu'une pectine LM (avec un bas degré d'estérification). La différence est reflétée en termes de gélification rapide, moyenne et lente.

Les pectines sont notamment commercialisées par la société Cargill sous la dénomination Unipectine<sup>TM</sup>, par la société CP-Kelco sous la dénomination GENU, par Danisco sous la dénomination GRINSTED Pectin.

### **Autres Polysaccharides :**

#### **Chitine, chitosane et dérivés**

Parmi les polysaccharides utilisables selon l'invention on peut également citer des polysaccharides issus du règne animal. C'est par exemple le cas de la chitine, du chitosane et dérivés (chitosan-beta-glycerophosphate, carboxymethylchitine, etc.).

La chitine est un sucre aminé, polysaccharide, fait de groupes d'acétylglucosamine (N-acétyl-D-glucose-2-aminé) reliés entre eux par une liaison du type  $\beta(1,4)$ . C'est ce type de liaison qui relie les groupes de glucoses dans la molécule de cellulose.

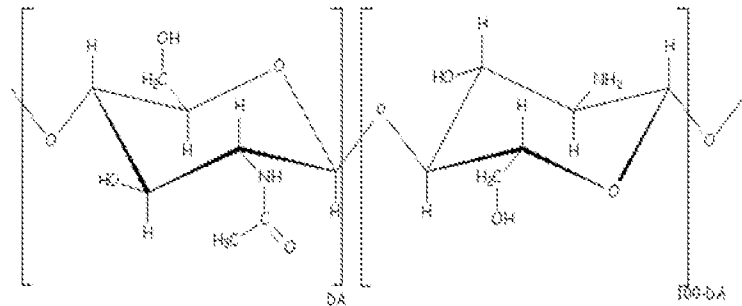
Le nom chimique de la molécule est le Poly N-acétyl-D-glucosamine,  $\beta(1,4)$ -2-Acétamido-2-désoxy-D-glucose .

La chitine est un des constituants de la cuticule des insectes, des araignées et des crustacés, elle a ainsi un rôle protecteur. Associée à du carbonate de calcium, elle devient rigide et forme alors l'exosquelette des crustacés et de tous les animaux à coquille tels que les escargots.

Le chitosane est un polysaccharide composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine liée en  $\beta(1,4)$  (unité désacétylée) et de N-acétyl-D-glucosamine (unité acétylée). Il est produit par désacétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine, le composant de l'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des cephalopodes (calamars...) ou encore de la paroi des champignons. Cette matière première est déminéralisée par traitement à l'acide chlorhydrique, puis déprotéinée en présence de soude ou de potasse et enfin décolorée grâce à un agent oxydant.

10

Structure chimique du chitosane :



Le degré d'acétylation (DA) est le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales, il peut être déterminé par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ou par un titrage par une base forte. La frontière entre chitosane et chitine correspond à un DA de 50% : en-deçà le composé est nommé chitosane, au-delà, chitine. Le chitosane est soluble en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble. Il est important de faire la distinction entre le degré d'acétylation (DA) et le degré de déacétylation (DD). L'un étant l'inverse de l'autre c'est-à-dire que du chitosane ayant un DD de 85%, possède 15% de groupements acétyles et 85% de groupements amines sur ses chaînes.

La chitine est un agent hydratant particulièrement efficace. Son avantage est double : elle apporte de l'eau et évite la déshydratation. De plus, le grand avantage de la chitine et de ses dérivés est la persistance de ce pouvoir hydratant dans le temps.

Enfin le chitosane forme à la surface de la peau un film protecteur et tenseur, capable de fixer d'autres principes actifs pour la peau. Ainsi d'autres agents hydratants, filtres solaires, des acides organiques ou d'autres principes actifs peuvent être associés aux dérivés de chitine. La chitine favoriserait leurs effets.

30



Les produits utilisables selon l'invention sont par exemple ceux vendus par la société France-Chitine.

5 **Glycosaminoglycanes (GAG)**

On peut citer notamment l'acide hyaluronique, le chondroïtine sulfate, le dermatane sulfate, le kératane sulfate ou l'héparine et l'héparane sulfate.

10 Les polysaccharides utilisables selon l'invention sont également représentés par les glycosaminoglycanes ou glycosaminoglycannes (GAG). Ces polysaccharides ont longtemps été désignés sous le terme de "mucopolysaccharides acides" en raison de leur forte capacité de rétention de l'eau ("muco"), de leur nature glucidique ("polysaccharides") et de leur caractère acide provenant de leurs multiples charges négatives ("acides"). Il  
15 s'agit en effet de chaînes linéaires (non ramifiées) sulfatées composées de la répétition d'un diholoside de base contenant toujours une hexosamine (glucosamine (GlcN) ou galactosamine (GalN)) et un autre ose (acide glucuronique (GlcA), acide iduronique (IdoA), galactose (Gal)). La glucosamine est soit N-sulfatée (GlcNS), soit N-acétylée (GlcNac). La galactosamine est toujours N-acétylée (GalNac).

20

Ils forment d'importants composants des tissus conjonctifs et représentent environ 30 pour cent de la matière organique.

25

Les chaînes de GAG peuvent être liées par covalence à une protéine pour former des protéoglycanes.

30

Les GAG comprennent le chondroïtine sulfate (cartilage élastique, cartilage hyalin, os, derme, cornée), le dermatane sulfate (derme, tendon, ligament, cartilage fibreux), le kératane sulfate (cartilage, cornée), l'héparine/héparane sulfate (foie, poumon, aorte), et l'acide hyaluronique.

35

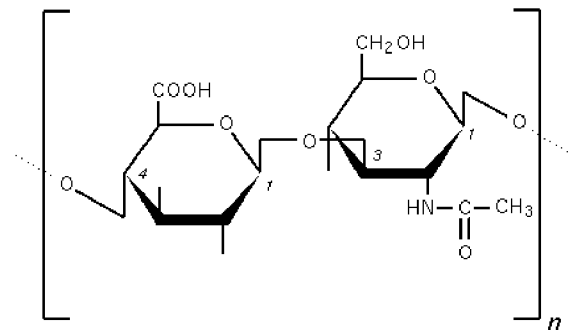
On distingue d'une part les polymères simples qui ne présentent que des résidus de GlcA le long de leur chaîne (acide hyaluronique, chondroïtine sulfate) et d'autre part les copolymères comprenant à la fois des résidus de GlcA et d'IdoA (héparine, héparane sulfate et dermatane sulfate). On distingue également les glycosaminoglycanes de structure [UA-GlcN]<sub>n</sub> et les galactosaminoglycanes de structure [UA-GalN]<sub>n</sub>.

L'acide hyaluronique (du grec hyalos = vitreux + uronique parce qu'il a d'abord été isolé de l'humeur vitrée et qu'il possède un haut taux d'acide uronique) est un glycosaminoglycane réparti largement parmi les tissus conjonctif, épithélial et nerveux. On le trouve, par exemple, dans l'humeur vitrée et le liquide synovial. C'est l'un des principaux composants de la matrice extracellulaire. Il contribue de façon significative à la prolifération et à la migration des cellules. Il peut se trouver impliqué dans la progression de certaines tumeurs malignes.

Il est associé à une fraction protéique pour former une mucoprotéine.

L'acide hyaluronique est un polymère de disaccharides eux-mêmes composés d'acide D-glucuronique et de D-N-acétylglucosamine, liés entre eux par des liaisons glycosidiques alternées  $\beta(1,4)$  et  $\beta(1,3)$ . Les polymères de cette unité récurrente peuvent avoir une taille entre  $10^2$  et  $10^4$  kDa in vivo.

Structure chimique de l'acide hyaluronique :



L'acide hyaluronique est stable du point de vue énergétique, en partie à cause des aspects stéréochimiques des disaccharides qui le composent.

L'acide hyaluronique est constituée d'environ 50000 unités dissacharidiques, elle est de la taille d'une bactérie et a un aspect de gel.

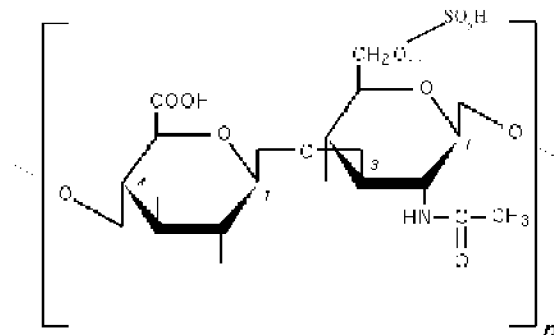
L'acide hyaluronique est principalement obtenu, de façon industrielle, par deux procédés différents : extraction de crêtes de coq (après broyage, traitement chimique et purification), ou fermentation bactérienne (les filaments d'acide hyaluronique sont synthétisés par des bactéries génétiquement modifiées).

Le hyaluronate de sodium est le sel sodique de l'acide hyaluronique.

Le sulfate de chondroïtine, ou chondroïtine sulfate, est un glycosaminoglycane présent dans le tissu conjonctif.

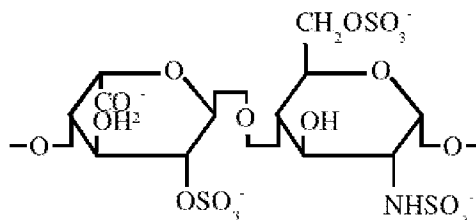
Le sulfate de chondroïtine est un composant de la matrice du cartilage. Sa fonction est de maintenir la pression osmotique en absorbant l'eau et d'aider à hydrater le cartilage. Il contribue aussi à la flexibilité et à l'élasticité de l'os. Ce qui est encore plus important, c'est qu'il sert d'agent chondroprotecteur en protégeant le cartilage contre les réactions enzymatiques et contre les dommages dus aux radicaux libres (y compris le monoxyde d'azote largué par les chondrocytes). L'unité de base du chondroïtine sulfate est l'acide glucuronique  $\beta(1,3)$  N-acétyl galactosamine 6 sulfate. Chaque unité est reliée à la suivante par une liaison  $\beta(1,4)$ . Le sulfate de chondroïtine varie dans sa composition en fonction des espèces animales même si la structure de base est principalement inchangée.

Structure chimique du sulfate de chondroïtine :



L'héparine est une molécule qui fait partie des glycosaminoglycannes (GAG). Elle est formée du dimère acide L-iduronique-2-O-sulfate ( $\alpha(1,4)$  D-glucosamine-N-sulfate, 6-O-sulfate  $\alpha(1,4)$ ).

Structure chimique de l'héparine :



Selon un mode de réalisation préféré, on utilisera l'acide hyaluronique.

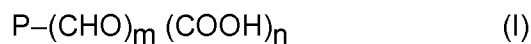
### **Xylanes (ou arabinoxylanes) et dérivés**

5 La farine contient des fragments des parois primaires de l'albumen amylicé du blé; ils appartiennent essentiellement à une famille de polysaccharides : les arabinoxylanes. Il s'agit de polymères de xylose et d'arabinose, tous regroupés sous l'appellation «pentosanes».

L'arabinoxylane du grain de blé est composé de résidus de  $\beta$ -D-xylopyranose (Rodionova et al., 1992). Les xylanes sont constitués d'une chaîne principale d'unités de D-xylose liées en  $\beta(1,4)$  et sur lesquelles on trouve trois substitués (Rouau & Thibault, 1987) : des unités acides, des unités de  $\alpha$ -L-arabinofuranose, des chaînes latérales pouvant contenir de l'arabinose, du xylose, du galactose et de l'acide glucuronique. L'arabinoxylane est généralement constitué de 1500-5000 résidus d' $\alpha$ -L-arabinofuranose et de D-xylopyranose (Chaplin, 2004). La présence de chaînes latérales d'arabinose réduit l'interaction entre les chaînes à cause de leur conformation de type furanose hydrophile et flexible (Chaplin, 2004).

### **Polysaccharides oxydés non cationiques**

20 Selon un mode particulier de l'invention, le composé X est un polysaccharide oxydé non cationique de formule (I) ou/et leurs sels d'acides carboxyliques organiques ou inorganiques :



25 dans laquelle :

P représente une chaîne polysaccharidique constituée de monosaccharides comprenant 5 atomes de carbone ou plus de 5 atomes de carbone, de préférence 6 ou plus de 6 atomes de carbone et plus particulièrement 6 atomes de carbone."

30 m + n est supérieur ou égal à 1,

m est tel que le degré de substitution du polysaccharide par un ou plusieurs groupements aldéhydes (DS(CHO)), est compris dans l'intervalle allant de 0,001 à 2, de préférence de 0,005 à 1,5.

n est tel que le degré de substitution du polysaccharide par un ou plusieurs groupements carboxyles (DS(COOH)), est compris dans l'intervalle allant de 0 à 3, de préférence de 0,001 à 2,7.

Par degré de substitution DS(CHO) ou DS (COOH) des polysaccharides selon l'invention, on entend le rapport entre le nombre de carbones oxydés en un groupement aldéhyde ou carboxyle pour tous les motifs répétitifs et le nombre de monosaccharides élémentaires (même ouverts par pré-oxydation) constituant le polysaccharide.

Les groupes CHO et COOH peuvent être obtenus lors de l'oxydation de certains atomes de carbone, par exemple en position C2, C3 ou C6, d'un motif saccharidique à 6 atomes de carbone. De préférence, l'oxydation peut se faire en C2 et en C3, plus particulièrement de 0,01% à 75% en nombre, et de préférence de 0,1% à 50% en nombre des cycles pouvant avoir été ouverts;

La chaîne polysaccharidique, représentée par P, est de préférence choisie parmi :

- les fructanes ou fructosanes, en particulier inuline et graminane
- les glucanes, en particulier amidon, carboxyméthylamidon, pectine, amylopectine, amylose, cellulose et ses dérivés alkyles, hydroxyalkyles ou carboxyalkyles, telles que les carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose, méthylcellulose ; curdlane, dextrane, pullulane ;
- les galactanes, en particulier agar-agar et carraghénanes
- les hémicelluloses, en particulier arabanes, xylanes, hexosanes et polyuronides
- les mannanes, les guar, les alginates, les xanthanes et les pentosanes

L'oxydation peut se faire selon un procédé connu dans la technique, par exemple selon le procédé décrit dans le brevet FR 2842200 ou FR 2854161 ou dans l'article « Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses » de E. Fredon et al, *Carbohydrate Polymers* 49, 2002, pages 1 à 12, *Industrial Crops and Products* 7, 1997, pages 45-52,. Ces procédés d'oxydation sont simples à mettre en œuvre, efficaces, ne génèrent pas de sous-produits toxiques ou difficiles à éliminer.

Ces procédés permettent de préparer un polysaccharide modifié par transformation des groupes hydroxyméthyles (CH<sub>2</sub>OH) en groupes acides carboxyliques (COOH) ou en groupes aldéhyde (CHO).

Parmi ces procédés d'oxydation, l'un des préférés est celui décrit dans la demande FR2842200. Dans ce procédé, un polysaccharide à unités glucose est soumis à l'action d'un peroxyde, de préférence le peroxyde d'hydrogène et en présence d'un complexe catalyseur phtalocyanine-métal.

Selon un mode particulier, on utilise comme catalyseur une tétrasulfophtalocyanine, désignée FePcS.

5 Plus préférentiellement, la chaîne polysaccharidique P, est obtenue par oxydation de cellulose, carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose, méthylcellulose, amidon, carboxyméthylamidon, amylose, inuline, guar, xanthane, carraghénane, dextrane ou scléroglucane.

10 En particulier, il s'agira d'un amylose de maïs, d'un amidon de pomme de terre, d'un amidon de blé ou de riz,

Le polysaccharide oxydé non cationique selon l'invention est généralement présent dans la composition en une quantité allant de 0,05 à 99 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 30% en poids, et mieux de 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

Selon un mode de réalisation particulier, le composé X est un polysaccharide élaboré par des microorganismes choisis parmi la xanthane, le pullulan, le dextran et sulfate de dextrane, le succinoglycane, le scléroglucane et leur mélange.

20

Selon un autre mode, le composé X est un polysaccharide isolé des algues choisis parmi les galactannes, le furcellarane et leur mélange.

25 Selon un autre mode, le composé X est un polysaccharide des végétaux supérieurs choisis parmi les polysaccharides homogènes constitués d'une seule espèce d'oses et les polysaccharides hétérogènes composés de plusieurs types d'oses.

30 Selon un mode particulier, le composé X est un polysaccharide homogène choisis parmi les glucosanes, les fructosanes et leur mélange.

Selon une variante, le composé X est un glucosane choisis parmi les amidons natifs, les amidons modifiés, la (cyclo)dextrine et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés.

35 Selon une autre variante, le composé X est un fructosane choisis parmi l'inuline et ses dérivés tels que notamment le dicarboxy et carboxyméthyl inuline.

Selon un mode particulier, le composé X est un polysaccharide hétérogène choisi parmi les gommés, les galactomannanes et leurs dérivés, les pectines LM et HM et leurs dérivés, les chitine, chitosan et leurs dérivés, les glycosaminoglycanes, les xylanes (poly C-5) et leurs dérivés.

5

En particulier, le composé X est une gomme choisie parmi les gommés de cassia, la gomme d'acacia ou gomme arabe, la gomme de Karaya, la gomme de konjac, la gomme adragante, et leur mélange.

10 Selon un autre mode, le composé X est une galactomannane choisie parmi le guar, le caroube, le fenugrec, la gomme de tara et leurs dérivés parmi le guar phosphaté, l'hydroxypropyl guar, et leur mélange.

15 Selon encore un autre mode, le composé X est un polysaccharide choisi parmi la chitine, le chitosan et dérivés, les glycosaminoglycane, les xylanes et leur mélange.

Selon un mode particulier, le composé X est un glycosaminoglycane choisi parmi l'acide hyaluronique, le chondroïtine sulfate, le dermatane sulfate, le kératane sulfate ou l'héparine et l'héparane sulfate.

20

Selon un mode de réalisation particulier, le composé X est un glucosane, en particulier un amidon modifié, et notamment un amidon oxydé.

25 Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé X est une galactomanane, en particulier une gomme de caroube.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé X est un glycosaminoglycane, en particulier l'acide hyaluronique.

30 Selon un mode particulier de l'invention, le composé X est un polysaccharide non cationique oxydé de formule (I) telle décrite précédemment, en particulier un amidon oxydé. En particulier, il s'agira d'un amidon oxydé, en particulier un amylose de maïs, un amidon de pomme de terre, un amidon de blé ou un amidon de riz, obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet FR 2842200.

35

Le ou les polysaccharides (X) peu(ven)t être présent(s) dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 à 40% en poids, de préférence encore de 1 à 20 % en poids, et mieux de 1 à 10 % en poids.

5

Selon un mode particulier, le ou les polysaccharides (X) seront présents dans la première composition en une teneur d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de ladite composition, en particulier pour les variantes 'composition unique comprenant X et Y' et 'application successive de la première comprenant X et de la seconde composition

10

comprenant Y' selon l'invention

Selon un autre mode de réalisation, le ou les polysaccharides (X) seront présents dans la première composition en une teneur telle qu'elle sera d'au moins 1% en poids par rapport au poids total du mélange de la première et de la seconde composition, en particulier pour

15

la variante 'mélange extemporané de la première composition comprenant X et de la seconde composition comprenant Y' avant application.

## 20 **II. L'agent de réticulation (composé Y)**

L'agent de réticulation (composé Y) selon l'invention est un composé apte à réagir avec le polysaccharide X par réticulation chimique, c'est-à-dire par formation de liaison covalente entre le polysaccharide et l'agent de réticulation.

25

L'agent de réticulation Y peut appartenir au groupe des aldéhydes, acides anhydriques, isocyanates, thioisocyanates, azides, azolides, carboimides, époxydes, esters, glycidyl ethers, halogénés, imidazoles, imidates, succinimides, succinimidyl esters, et leurs mélanges.

30

De manière non limitative, on peut citer à titre d'exemple des agents de réticulations suivants :

Les esters de l'acide adipique de formule  $R-(CH_2)_4-R$  avec  $R= COOCOCH_3$ ,

L'épichlorohydrine,

35

L'éthylène glycol diglycidyl éther,

La benzoquinone,

L'anhydride maléique,



L'idéhyde glutaraldéhyde de formule  $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3\text{-CHO}$ ,

Le formaldéhyde,

Le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC),

Les polyéthers tels que l'oxyde de polyéthylène (PEO),

5 Les polysaccharides distincts de ceux choisis comme agent X dans la première composition

Les protéines, modifiés ou non telles que la gélatine, les caséines,

Les sucres tels que les saccharoses,

Les bases,

10 Les acides ou diacides de composés d'origine végétale tels que l'acide mucique,

Les aminoacides tels que la lysine, (di-amino par exemple) ou son didisocyanate, les poly-lysines (Al et Ep),

Les composés phosphorés, tels que par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate

15 de sodium,

et leur mélange.

Selon un mode particulier, l'agent de réticulation Y est distinct de la gomme de xanthane.

20

Selon un mode préféré de réalisation, l'agent de réticulation Y est choisi parmi :

Les polyéthers tels que l'oxyde de polyéthylène (PEO),

Les polysaccharides distincts de ceux choisis comme agent X dans la première composition,

25 Les protéines, modifiés ou non telles que la gélatine, les caséines,

Le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC),

Les composés phosphorés, tels que par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium.

30

A titre d'exemples de gélatines, on peut citer la gélatine commercialisée par la société GELATINA sous la référence Gelatina<sup>®</sup> gélatine, ou la Rousselot PS de la société Rousselot.

35

L'agent de réticulation (Y) peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,5% à 95% en poids par rapport au poids total de la seconde composition, de préférence de 1% à 90% et mieux de 2% à 50%.

5

En particulier, les couples préférés polysaccharide (X) et agent de réticulation (Y) sont choisis parmi :

- Le carboxyméthylcellulose avec les polyéthers tels que l'oxyde de polyéthylène (PEO),
- 10 - le chitosan avec les polysaccharides, modifiés ou non, tels que l'amidon oxydé,
- les galactomananes (guar, caroube) avec l'épichlorohydrine,
- les amidons avec l'adipate ( $R-(CH_2)_4-R$  avec  $R=COOC_0CH_3$ ) en milieu alcalin,
- Les amidons avec les composés phosphorés, tels que par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de
- 15 phosphore ou du trimétaphosphate de sodium,
- La carboxyméthylcellulose avec les composés phosphorés, tels que par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium,
- Les amidons modifiés, en particulier les amidons oxydés, avec la gélatine ou le
- 20 collagène
- L'acide hyaluronique avec les amidons modifiés, en particulier les amidons oxydés
- L'acide hyaluronique avec le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC),
- 25 - La carboxyméthylcellulose avec le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC)

De préférence encore, les couples seront choisis parmi :

- Le carboxyméthylcellulose avec les polyéthers tels que l'oxyde de polyéthylène
- 30 (PEO),
- le chitosan avec les polysaccharides, modifiés ou non, tels que l'amidon oxydé,
- Les amidons modifiés, en particulier les amidons oxydés, avec la gélatine ou le collagène
- L'acide hyaluronique avec les amidons modifiés, en particulier les amidons
- 35 oxydés
- L'acide hyaluronique avec le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide

Dans le cas où le(s) composé(s) X et/ou Y sont sous forme gélifiés à température ambiante, une étape de chauffage pourra être nécessaire pour les fluidifier avant mélange.

5

### **Phase aqueuse**

Selon un mode particulier, l'une au moins des première ou seconde compositions selon l'invention comprend une phase aqueuse.

10

En particulier, la ou les composition(s) selon l'invention compren(nen)t de l'eau. L'eau peut être une eau florale telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.

15

La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t également comprendre des solvants organiques miscibles à l'eau (à température ambiante - 25 °C) comme par exemple les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol ;

les polyols ayant notamment de 2 à 20 atomes de carbones, de préférence ayant de 2 à 10 atomes de carbone, et préférentiellement ayant de 2 à 6 atomes de carbone, tels que le glycérol, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol ;

20

les éthers de glycol (ayant notamment de 3 à 16 atomes de carbone) tels que les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)éther de mono, di- ou tri propylène glycol, les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)éthers de mono, di- ou triéthylène glycol, et leurs mélanges.

25

La fraction liquide de la phase aqueuse comprend notamment l'eau et les solvants organiques miscibles à l'eau.

De préférence, la phase aqueuse peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 20 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 30 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 40 % à 60 % en poids.

35

### **Gélifiant hydrophile**

La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t comprendre un gélifiant hydrophile distinct des polysaccharides décrits précédemment.

- 5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir un agent gélifiant qui n'interagira pas avec le polysaccharide et/ou l'agent de complexation déjà présents dans la composition.

Les gélifiants hydrophiles utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être choisis parmi :

- 10 - les homo- ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL F<sup>®</sup> ou VERSICOL K<sup>®</sup> par la société ALLIED COLLOID, UTRAHOLD 8<sup>®</sup> par la société CIBA-GEIGY, les acides polyacryliques de type SYNTHALEN K,
- les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN<sup>®</sup> par la société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN N°7<sup>®</sup> par la société VANDERBILT, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la dénomination HYDAGEN F<sup>®</sup> par la société HENKEL,
- 15 - les copolymères acide polyacryliques/acrylates d'alkyle de type PEMULEN,
- 20 - l'AMPS (Acide polyacrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé) commercialisé par la société CLARIANT,
- les copolymères AMPS/acrylamide de type SEPIGEL<sup>®</sup> ou SIMULGEL<sup>®</sup> commercialisés par la société SEPPIC, et
- les copolymères AMPS/méthacrylates d'alkyle polyoxyéthylénés (réticulés ou non),
- 25 - les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques;
- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les
- 30 dérivés quaternisés de la cellulose;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que : les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya, la gomme de caroube, les alginates et les carraghénanes (les alginates étant utilisées de préférence en présence de sels comme par exemple le chlorure de calcium), les
- 35 glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés, la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les mucopolysaccharides tels les

chondroïtines sulfate,

- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;

5 - les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;

- l'acide désoxyribonucléique ;

10 - les argiles non modifiées et notamment les montmorillonites, les hectorites, les smectites, les bentones, les laponites,  
et leurs mélanges.

Certains de ces gélifiants hydrosolubles peuvent également jouer le rôle de polymères filmogènes.

15

Le polymère gélifiant hydrosoluble peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,01% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05% à 20% en poids, et plus préférentiellement de 0,1% à 10% en poids.

20

### **Phase grasse**

25 La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t comprendre une phase grasse comprenant une phase huileuse.

Par phase huileuse, on entend l'ensemble des huiles présentes dans la composition.

30 La phase huileuse peut comprendre au moins une huile choisie parmi les huiles volatiles, les huiles non volatiles et leur mélange.

Selon un mode préféré de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile non volatile.

35 Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa (0,01 mm de Hg) à température ambiante (25°C).

Ces huiles non volatiles peuvent être des huiles hydrocarbonées notamment d'origine animale ou végétale, des huiles siliconées, ou leurs mélanges. On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore.

Les huiles non volatiles peuvent notamment être choisies parmi les huiles hydrocarbonées le cas échéant fluorées et/ou les huiles siliconées non volatiles.

10 Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale,  
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou  
15 d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre,  
20 de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810<sup>®</sup>, 812<sup>®</sup> et 818<sup>®</sup> par la société Dynamit Nobel,

25 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam<sup>®</sup>, le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges,

30

- les esters de synthèse comme les huiles de formule R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>1</sub> représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R<sub>2</sub> représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> soit ≥ 10, comme par exemple l'huile de  
35 Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le néopentanoate d'isodecyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle,

l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-  
5 octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol,

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-  
10 undécylpentadécanol,

- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et leurs mélanges.

15 Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy pendants et/ou en bouts de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl  
20 triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et leurs mélanges.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de  
25 préférence allant de 3 % à 50 % en poids, préférentiellement allant de 5 % à 35 % en poids, et plus préférentiellement allant de 10 % à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une huile volatile.

30 Par « huile volatile », on entend au sens de l'invention toute huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau, à température ambiante et pression atmosphérique. Les huiles volatiles de l'invention sont des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40.000 Pa (0,001 à 300 mm de Hg) et  
35 de préférence allant de 1,3 à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

L'huile volatile peut être choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées, les huiles volatiles siliconées, les huiles volatiles fluorées, et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, l'huile volatile est choisie parmi les huiles hydrocarbonées.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore.

10

Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars<sup>®</sup> ou de Permethyls<sup>®</sup>.

15

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité  $\leq 5$  centistokes ( $5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, de préférence de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

20

25

L'huile volatile fluorée n'a généralement pas de point éclair.

Comme huile volatile fluorée, on peut citer le nonafluoroéthoxybutane, le nonafluorométhoxybutane, le décafluoropentane, le tétradécafluorohexane, le dodécafluoropentane, et leurs mélanges.

30

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 30 % en poids, préférentiellement allant de 5 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 5 % à 10 % en poids.

35



La phase huileuse de la ou des composition(s) selon l'invention peut être présente en une teneur totale allant de 1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 50 % en poids, préférentiellement allant de 5 % à 35 % en poids, et plus préférentiellement allant de 10 % à 30 % en poids.

5

### Agent structurant

La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t comprendre au moins un agent structurant de phase grasse liquide choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les polymères semi-cristallins, les gélifiants lipophiles et leurs mélanges.

10

### Cires

La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t comprendre au moins une cire.

15

Par "cire", au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm Hg, soit 10<sup>5</sup> Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant en particulier une température de fusion supérieure ou égale à 30°C, notamment supérieure ou égale à 45°C, et pouvant aller jusqu'à 250 °C, notamment jusqu'à 230 °C, et en particulier jusqu'à 120 °C.

20

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en rétablissant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

25

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

30

Les cires, au sens de l'invention, peuvent être celles utilisées généralement dans les domaines cosmétiques ou dermatologiques. Elles peuvent notamment être hydrocarbonées, siliconées et/ou fluorées, comportant éventuellement des fonctions ester ou hydroxyle. Elles peuvent être également d'origine naturelle ou synthétique.

35

A titre illustratif et non limitatif de ces cires, on peut notamment citer :

- la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine ; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40 °C et notamment à plus de 45 °C,
- 5 - les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, notamment l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah
- 10 hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée,
- les cires de silicones ou les cires fluorées,  
et leurs mélanges

La (ou les) cire(s) peu(ven)t être présente(s) dans la ou les composition(s) selon l'invention en une teneur allant de 1 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 2 à 12% en poids, et mieux de 4 à 9 % en poids.

15

#### Corps gras pâteux

20 La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t comprendre au moins corps gras pâteux.

Par corps gras pâteux, on entend un composé gras lipophile comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.

25 Ledit composé pâteux a de préférence une dureté à 20°C allant de 0,001 à 0,5 MPa, de préférence de 0,002 à 0,4 MPa.

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon à une pré-vitesse de 1mm/s puis à une vitesse de mesure de 0,1 mm/s, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

30

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C représente de préférence 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids. La fraction liquide en poids du

35

composé pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque  
5 l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec  
10 une montée en température de 5 ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une  
15 fraction liquide et d'une fraction solide.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C représente de préférence de 30 à 100% en poids du composé, de préférence de 80 à 100%, de préférence encore de 90 à 100% en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux  
20 est inférieure ou égale à 32°C.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux. L'enthalpie de fusion consommée à 32°C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23°C.  
25

Les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

### 30 Gélifiants lipophiles

La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t comprendre au moins un gélifiants lipophiles.

Les gélifiants utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être des  
35 gélifiants lipophiles organiques ou minéraux, polymériques ou moléculaires.

Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées

comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C<sub>10</sub> à C<sub>22</sub>, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de Bentone 38V<sup>®</sup> par la société ELEMENTIS.

5 On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à 1 µm. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une  
10 silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R812<sup>®</sup> par la société DEGUSSA, CAB-O-SIL  
15 TS-530<sup>®</sup> par la société CABOT,

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les  
20 références Aerosil R972<sup>®</sup>, et Aerosil R974<sup>®</sup> par la société DEGUSSA, CAB-O-SIL TS-610<sup>®</sup> et CAB-O-SIL TS-720<sup>®</sup> par la société CABOT.

La silice pyrogénée hydrophobe présente en particulier une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

25 Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les dénominations de KSG6<sup>®</sup>, KSG16<sup>®</sup> et de KSG18<sup>®</sup> par la société SHIN-ETSU, de Trefil E-505C<sup>®</sup> et Trefil E-506C<sup>®</sup> par la société DOW-CORNING, de Gransil SR-CYC<sup>®</sup>, SR DMF10<sup>®</sup>, SR-DC556<sup>®</sup>, SR  
30 5CYC gel<sup>®</sup>, SR DMF 10 gel<sup>®</sup> et de SR DC 556 gel<sup>®</sup> par la société GRANT INDUSTRIES, de SF 1204<sup>®</sup> et de JK 113<sup>®</sup> par la société GENERAL ELECTRIC ; l'éthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination Ethocel<sup>®</sup> par la société DOW CHEMICAL ; les polycondensats de type polyamide résultant de la condensation entre (α) au moins un acide choisi parmi les acides dicarboxyliques comprenant au moins 32 atomes de  
35 carbone tels que les acides gras dimères et (β) un alkylène diamine et en particulier l'éthylène diamine, dans lequel le polymère polyamide comprend au moins un groupe

acide carboxylique terminal estérifié ou amidifié avec au moins un mono alcool ou une mono amine comprenant de 12 à 30 atomes de carbone linéaires et saturés, et en particulier, les copolymères d'éthylène diamine/dilinoléate de stéaryle tel que celui commercialisé sous la dénomination Uniclear 100 VG<sup>®</sup> par la société ARIZONA CHEMICAL ; les polyamides siliconés du type polyorganosiloxane tels que ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 et US-A-5,981,680 comme par exemple ceux commercialisés sous la référence Dow Corning 2-8179 et Dow Corning 2-8178 Gellant par la société DOW CORNING ; les galactommananes comportant de un à six, et en particulier de deux à quatre, groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, et en particulier en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et leurs mélanges. Les copolymères séquencés de type "dibloc", "tribloc" ou "radial" du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux commercialisés sous la dénomination Luvitol HSB<sup>®</sup> par la société BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux commercialisés sous la dénomination de Kraton<sup>®</sup> par la société SHELL CHEMICAL CO ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène), les mélanges de copolymères tribloc et radial (en étoile) dans l'isododécane tels que ceux commercialisé par la société PENRECO sous la dénomination Versagel<sup>®</sup> comme par exemple le mélange de copolymère tribloc butylène/éthylène/styrène et de copolymère étoile éthylène/propylène/styrène dans l'isododécane (Versagel M 5960).

Parmi les gélifiants lipophiles pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les esters de dextrine et d'acide gras, tels que les palmitates de dextrine, notamment tels que ceux commercialisés sous les dénominations Rheopearl TL<sup>®</sup> ou Rheopearl KL<sup>®</sup> par la société CHIBA FLOUR.

L'agent structurant de la phase huileuse peut être présent dans la ou les composition(s) selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence en une teneur allant de 0,5 % à 7 % en poids.

La ou les composition(s) selon l'invention peu(ven)t comprendre une phase grasse formée des huiles et des agents structurants décrits précédemment, présente en une teneur allant de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 10 à 40 % en poids, et plus préférentiellement de 15 à 30 % en poids.

Polymère filmogène

Au moins l'une des compositions selon l'invention peut comprendre un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère  
5 apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Le polymère filmogène peut être présent en une teneur en matières sèches (ou matières actives) allant de 0,1 % à 30 % en poids par rapport au poids total de chaque  
10 composition, de préférence de 0,5 % à 20 % en poids, et mieux de 1 % à 15 % en poids.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans les compositions de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

15 Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

20 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide  
25 (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, des  
30 (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

35 Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-

hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates  
5 d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides,  
10 et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les  
15 monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

20 Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-  
25 polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer  
30 comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-  
35 cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide

dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

5 Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, 10 on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement  $-SO_3M$ , avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique, comme par exemple un ion  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , 15  $Fe^{3+}$ . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement  $-SO_3M$ .

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, 20 méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$ : l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, 25 cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

30 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la première et/ou seconde composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition.

35 Selon une autre variante, le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère



liposoluble). De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

5 A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester ) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -oléfine (ayant de  
10 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du  
15 type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de  
20 vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle,  
25 diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de  
30 vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux  
35 alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, de polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de

diallyléther ou de phtalate de diallyle, les copolymères de poly(méth)acrylate de stéaryle, de polyaurate de vinyle, de poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

5 Les copolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

On peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou  
10 d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 2 à 24 atomes de carbone.

Comme exemples d'homopolymères liposolubles, on peut citer notamment: les polyaurate de vinyle et le poly(méth)acrylates de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

15 Selon un mode de réalisation avantageux, la première et/ou la seconde composition du procédé selon l'invention comprend au moins un polymères filmogène polyaurate de vinyle.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également  
20 citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C2-C20, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C1 à C8 comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C2 à C40 et mieux en C3 à C20. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans  
25 l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

On peut également citer les résines de silicone, généralement solubles ou gonflables  
30 dans les huiles de silicone, qui sont des polymères de polyorganosiloxanes réticulés. La nomenclature des résines de silicone est connue sous le nom de "MDTQ", la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomériques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres "MDTQ" caractérisant un type d'unité.

A titre d'exemples de résines polymethylsilsesquioxanes commercialement disponibles,  
35 on peut citer celles qui sont commercialisés :

par la société Wacker sous la référence Resin MK tels que la Belsil PMS MK :

par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L.

Comme résines siloxysilicates, on peut citer les résines triméthylsiloxysilicate (TMS) telles que celle commercialisées sous la référence SR1000 par la société General Electric ou sous la référence TMS 803 par la société Wacker. On peut encore citer les résines triméthylsiloxysilicate commercialisées dans un solvant tel que la cyclométhicone, vendues  
5 sous la dénomination "KF-7312J" par la société Shin-Etsu, "DC 749", "DC 593" par la société Dow Corning.

On peut aussi citer des copolymères de résines de silicone telles que celles citées ci-dessus avec des polydiméthylsiloxanes, comme les copolymères adhésifs sensibles à la pression commercialisés par la société Dow Corning sous la référence BIO-PSA et décrits  
10 dans le document US 5 162 410 ou encore les copolymères siliconés issus de la réaction d'une résine de silicone, telle que celles décrite plus haut, et d'un diorganosiloxane tels que décrits dans le document WO 2004/073626.

On peut également utiliser les polyamides siliconés du type polyorganosiloxane tels que  
15 ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 et US-A-5,981,680.

Ces polymères siliconés peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés dans la chaîne du polymère, et/ou  
20

des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère filmogène est un polymère  
25 éthylénique séquencé linéaire filmogène, qui comprend de préférence au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

30 Avantageusement, les première et deuxième séquences et du polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre.

De tels polymères sont décrits par exemple dans les documents EP 1411069 ou WO04/028488.

35 Le polymère filmogène peut être également présent dans la première et/ou seconde composition sous la forme de particules en dispersion dans une phase aqueuse ou dans une phase solvant non aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou

pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations Neocryl XK-90<sup>®</sup>, Neocryl A-1070<sup>®</sup>, Neocryl A-1090<sup>®</sup>, Neocryl BT-62<sup>®</sup>, Neocryl A-1079<sup>®</sup> et Neocryl A-523<sup>®</sup> par la société AVECIA-NEORESINS, Dow Latex 432<sup>®</sup> par la société DOW CHEMICAL, Daitosol 5000 AD<sup>®</sup> ou Daitosol 5000 SJ<sup>®</sup> par la société DAITO KASEY KOGYO; Syntran 5760<sup>®</sup> par la société Interpolymer, Allianz OPT par la société ROHM & HAAS, les dispersions aqueuses de polymères acryliques ou styrène/acrylique vendues sous le nom de marque JONCRYL<sup>®</sup> par la société JOHNSON POLYMER ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations Neorez R-981<sup>®</sup> et Neorez R-974<sup>®</sup> par la société AVECIA-NEORESINS, les Avalure UR-405<sup>®</sup>, Avalure UR-410<sup>®</sup>, Avalure UR-425<sup>®</sup>, Avalure UR-450<sup>®</sup>, Sancure 875<sup>®</sup>, Sancure 861<sup>®</sup>, Sancure 878<sup>®</sup> et Sancure 2060<sup>®</sup> par la société GOODRICH, Impranil 85<sup>®</sup> par la société BAYER, Aquamere H-1511<sup>®</sup> par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque Eastman AQ<sup>®</sup> par la société Eastman Chemical Products, les dispersions vinyliques comme le Mexomère PAM<sup>®</sup> de la société CHIMEX et leurs mélanges.

Comme exemples de dispersions non aqueuses de polymère filmogène, on peut citer les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le Mexomère PAP<sup>®</sup> de la société CHIMEX, les dispersions de particules d'un polymère éthylénique greffé, de préférence acrylique, dans une phase grasse liquide, le polymère éthylénique étant avantageusement dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules telles que décrite notamment dans le document WO 04/055081.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

30

### **MATIERES COLORANTES**

Une composition selon l'invention peut comprendre au moins une matière colorante, en une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

35 Une composition cosmétique conforme à l'invention peut, avantageusement, incorporer au moins une matière colorante choisie parmi des matières colorantes organiques ou

inorganiques, notamment de type pigments ou nacres classiquement utilisés dans les compositions cosmétiques, liposolubles ou hydrosolubles, des matériaux à effet optique spécifique, et leurs mélanges.

5   Avantageusement, une composition de l'invention peut comprendre au moins une matière colorante pulvérulente en une teneur d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition, en particulier choisie parmi les pigments, les nacres, les matériaux à effet optique, et leurs mélanges.

En particulier, la composition comprend au moins des pigments et/ou des nacres en une  
10   teneur d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

### **Matières colorantes pulvérulentes**

L'une au moins des première ou seconde compositions selon l'invention comprend une  
15   phase pulvérulente colorée comprenant des pigments, et/ou des nacres.

Selon un mode particulier, cette phase pulvérulente colorée représente au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

20   Par « pigments », il faut comprendre des particules, minérales ou organiques, insolubles dans la phase organique liquide, destinées à colorer et/ou opacifier la composition.

Les pigments peuvent être des pigments minéraux ou organiques. Comme pigments, on peut utiliser les oxydes métalliques comme les oxydes de fer (notamment ceux de couleur  
25   jaune, rouge, brun, noir), les dioxydes de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de chrome ; le violet de manganèse, l'ultramarine bleue, le bleu de prusse, le bleu outremer, le bleu ferrique, et leurs mélanges.

On utilise de préférence des pigments d'oxydes de fer ou de dioxyde de titane.

30   Les pigments peuvent être traités avec un agent hydrophobe pour les rendre compatible avec la phase organique de la composition. L'agent de traitement hydrophobe peut être choisi parmi les silicones comme les méthicones, les diméthicones, les perfluoroalkylsilanes ; les acides gras comme l'acide stéarique ; les savons métalliques comme le dimyristate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné, les  
35   perfluoroalkyl phosphates, les perfluoroalkyl silanes, les perfluoroalkyl silazanes, les polyoxydes d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes comprenant des groupes

perfluoroalkylles perfluoropolyéthers, les acides aminés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine, le trisostéaryle titanate d'isopropyle, et leurs mélanges.

Les acides aminés N-acylés peuvent comprendre un groupe acyle ayant de 8 à 22 atomes de carbones, comme par exemple un groupe 2-éthyl hexanoyle, caproyle, 5 lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle, cocoyle. Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium, de potassium. L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique, l'alanine

Le terme alkyl mentionné dans les composés cités précédemment désigne notamment un 10 groupe alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence ayant de 5 à 16 atomes de carbone.

Des pigments traités hydrophobes sont notamment décrits dans la demande EP-A-1086683.

15 Les pigments sont présents, dans la composition selon l'invention, en une teneur allant de 1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, préférentiellement allant de 5% à 20% en poids.

Outre les pigments, la phase particulière colorée de l'invention peut comprendre des 20 nacres.

Par « nacres », il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées, insolubles dans le milieu de la composition.

25 Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les 30 pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les nacres peuvent être présents dans chacune des compositions selon l'invention en une teneur allant de 0,5 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 20 % en poids, et préférentiellement allant de 2 % à 10 % 35 en poids.

La composition cosmétique selon l'invention peut également contenir au moins un matériau à effet optique spécifique.

Cet effet est différent d'un simple effet de teinte conventionnel, c'est-à-dire unifié et stabilisé tel que produit par les matières colorantes classiques, comme, par exemple, les pigments monochromatiques. Au sens de l'invention, « stabilisé » signifie  
5 dénué d'effet de variabilité de la couleur avec l'angle d'observation ou encore en réponse à un changement de température.

Par exemple, ce matériau peut être choisi parmi les particules à reflet métallique, les agents de coloration goniochromatiques, les pigments diffractants, les  
10 agents thermochromes, les agents azurants optiques, ainsi que les fibres, notamment, interférentielles. Bien entendu, ces différents matériaux peuvent être associés de manière à procurer la manifestation simultanée de deux effets, voire d'un nouvel effet conforme à l'invention.

Les particules à reflet métallique utilisables dans l'invention sont en particulier  
15 choisies parmi :

- les particules d'au moins un métal et/ou d'au moins un dérivé métallique,
- les particules comportant un substrat organique ou minéral, monomatériau ou multimatériaux, recouvert au moins partiellement par au moins une couche à reflet métallique comprenant au moins un métal et/ou au moins un dérivé métallique, et  
20 - les mélanges desdites particules.

Parmi les métaux pouvant être présents dans lesdites particules, on peut citer par exemple Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se et leurs mélanges ou alliages. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr, et leurs mélanges ou alliages (par exemple, les bronzes et les laitons) sont des métaux préférés.

25 Par « dérivés métalliques », on désigne des composés dérivés de métaux, notamment, des oxydes, des fluorures, des chlorures et des sulfures

A titre illustratif de ces particules, on peut citer des particules d'aluminium, telles que celles commercialisées sous les dénominations STARBRITE 1200 EAC<sup>®</sup> par la société SIBERLINE et METALURE<sup>®</sup> par la société ECKART.

30 On peut également citer les poudres métalliques de cuivre ou des mélanges d'alliages, telles les références 2844 commercialisées par la société RADIUM BRONZE, les pigments métalliques, comme l'aluminium ou le bronze, tels que ceux commercialisés sous les dénominations ROTOSAFE 700 de la société ECKART, les particules d'aluminium enrobé de silice commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE  
35 BRIGHT SILVER de la société ECKART et les particules d'alliage métallique, comme des poudres de bronze (alliage cuivre et zinc) enrobé de silice commercialisées sous la dénomination de Visionaire Bright Natural Gold de la société Eckart.

Il peut encore s'agir de particules comportant un substrat de verre comme celles commercialisées par la société NIPPON SHEET GLASS sous les dénominations MICROGLASS METASHINE.

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi, par exemple, parmi  
5 les structures multicouches interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.

Des exemples de structures multicouche interférentielles symétriques utilisables dans des compositions réalisées conformément à l'invention sont, par exemple, les structures suivantes :  $Al/SiO_2/Al/SiO_2/Al$ , des pigments ayant cette structure étant commercialisés par la société DUPONT DE NEMOURS ;  $Cr/MgF_2/Al/MgF_2/Cr$ , des  
10 pigments ayant cette structure étant commercialisés sous la dénomination CHROMAFLAIR par la société FLEX ;  $MoS_2/SiO_2/Al/SiO_2/MoS_2$  ;  $Fe_2O_3/SiO_2/Al/SiO_2/Fe_2O_3$ , et  $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$ , des pigments ayant ces structures étant commercialisés sous la dénomination SICOPEARL par la société BASF ;  
15  $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2$  ;  $SnO/TiO_2/SiO_2/TiO_2/SnO$  ;  $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$  ;  $SnO/mica/TiO_2/SiO_2/TiO_2/mica/SnO$ , des pigments ayant ces structures étant commercialisés sous la dénomination XIRONA par la société MERCK (Darmstadt). A titre d'exemple, ces pigments peuvent être les pigments de structure silice/oxyde de titane/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA MAGIC par la société MERCK,  
20 les pigments de structure silice/oxyde de fer brun commercialisés sous le nom XIRONA INDIAN SUMMER par la société MERCK et les pigments de structure silice/oxyde de titane/mica/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA CARRIBEAN BLUE par la société MERCK. On peut encore citer les pigments INFINITE COLORS de la société SHISEIDO. Selon l'épaisseur et la nature des différentes couches, on obtient différents  
25 effets. Ainsi, avec la structure  $Fe_2O_3/SiO_2/Al/SiO_2/Fe_2O_3$  on passe du doré-vert au gris-rouge pour des couches de  $SiO_2$  de 320 à 350 nm ; du rouge au doré pour des couches de  $SiO_2$  de 380 à 400 nm ; du violet au vert pour des couches de  $SiO_2$  de 410 à 420 nm ; du cuivre au rouge pour des couches de  $SiO_2$  de 430 à 440 nm.

On peut citer, à titre d'exemple de pigments à structure multicouche  
30 polymérique, ceux commercialisés par la société 3M sous la dénomination COLOR GLITTER.

Comme particules goniochromatiques à cristaux liquides, on peut utiliser, par exemple, celles vendues par la société CHENIX, ainsi que celle commercialisées sous la dénomination HELICONE<sup>®</sup> HC par la société WACKER.



Les matériaux à effet optique peuvent être présents dans chacune des compositions selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 10 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 5 % en poids.

5

### **Autres matières colorantes**

La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins un colorant hydro ou liposoluble.

10

Par « colorants liposolubles », il faut comprendre des composés généralement organiques solubles dans les corps gras comme les huiles.

Par « colorants hydrosolubles », il faut comprendre des composés généralement organiques solubles dans l'eau ou les solvants miscibles à l'eau.

15

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red n° 17, le D&C Green n° 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow n° 11, le D&C Violet n° 2, le D&C orange n° 5, le jaune quinoléine, le rocou, les bromoacides.

20

Les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels sont par exemple le FDC Red 4, le DC Red 6, le DC Red 22, le DC Red 28, le DC Red 30, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Yellow 6, le DC Yellow 8, le FDC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1, la bétanine (betterave), le carmin, la chlorophylline cuivrée, le bleu de méthylène, les anthocyanines (enocianine, carotte noire, hibiscus, sureau), le caramel, la riboflavine.

25

**CHARGES** Outre les matières colorantes décrites précédemment, la composition selon l'invention peut comprendre des charges.

30

Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin,

35

les poudres de polyamide (Nylon®) , les poudres de poly-β-alanine, les poudres de polyéthylène, les polyméthacrylates de méthyle, les poudres de polyuréthane telle que la poudre de copolymère de diisocyanate d'hexaméthylène et de triméthylol hexyl lactone vendue sous les dénominations PLASTIC POWDER D-400 par la société TOSHIKI, les  
5 poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les copolymères de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile, de copolymères d'acide acrylique, les poudres de résine de silicone, en particulier les poudres de silsesquioxane (poudres de résine de silicone notamment décrites dans le brevet EP 293795 ; Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de  
10 polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses, les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le  
15 laurate de zinc, le myristate de magnésium ; le sulfate de baryum et leurs mélanges.

Les charges peuvent être présentes dans chacune des compositions selon l'invention en une teneur totale allant de 0,05 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 25 % en poids, et préférentiellement allant de  
20 5 % à 15 % en poids.

La phase pulvérulente peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de  
25 préférence de 5 à 40 % en poids. Selon un mode particulier, la phase pulvérulente représente au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre un additif cosmétique tel que les tensioactifs, les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les actifs bactéricides ou anti-transpirants, les neutralisants, les émoullients, les hydratants, les  
30 vitamines et des filtres en particulier solaires.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas,  
35 altérées par l'adjonction envisagée, notamment de manière à ne pas interférer avec la réaction entre les composés X et Y.

### Galénique

La ou les compositions selon l'invention peu(ven)t se présenter indépendamment sous  
5 forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion  
huile-dans-eau (H/E), cire-dans-eau ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou  
polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de mousse, de dispersion de vésicules  
notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de poudre, de  
pâte, notamment de pâte souple.

10

Selon un mode préféré de réalisation, les compositions selon l'invention présentent une  
phase continue aqueuse, et peuvent de préférence se présenter sous forme d'émulsion,  
notamment émulsion huile-dans-eau (H/E), cire-dans-eau, ou multiple (E/H/E ou  
polyol/H/E), ou de solution aqueuse.

15

Selon un mode plus préféré de réalisation, les compositions selon l'invention peuvent se  
présenter sous forme d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E).

Les compositions comprenant les composés X et Y peuvent notamment se présenter  
20 sous forme liquide, solide ou pâteuse. Il peut notamment d'agit de stick, de poudres, de  
gels ou de liquides.

Selon un mode particulier de réalisation, le kit selon l'invention peut comprendre :

- 25 - une première composition sous forme pulvérulente associée à une seconde  
composition liquide ; ou
- une première composition liquide ou gel associée à une seconde composition  
liquide ;ou
- une première composition liquide ou gel associée à une seconde composition  
pulvérulente, ou
- 30 - une première composition solide telle qu'un stick associée à une seconde  
composition liquide, ou
- première composition liquide ou gel associée à une seconde composition  
pulvérisée par un spray.

35 Selon un autre mode préféré de réalisation, lorsque la seconde composition du kit  
comprend l'agent de réticulation Y, elle peut se présenter sous une forme pulvérisée,  
notamment par un spray.

Le procédé selon l'invention peut être avantageusement utilisé pour le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des ongles selon la nature des ingrédients utilisés. En particulier, les compositions du procédé selon l'invention peu(ven)t se présenter  
5 indépendamment sous forme de fond de teint solide, de bâton ou pâte de rouge à lèvres, de produit anti-cernes, ou contours des yeux, d'eye liner, de mascara, d'ombre à paupières, de produit de maquillage du corps ou encore un produit de coloration de la peau.

10 Selon un mode de réalisation, les première et seconde compositions sont des compositions de rouge à lèvres.

Selon un autre mode de réalisation, les première et seconde compositions, sont des compositions de revêtement des cils ou des sourcils et plus particulièrement des  
15 mascaras.

Selon un autre mode de réalisation, préféré, les première et seconde compositions sont des compositions de revêtement de la peau du corps ou du visage plus particulièrement des compositions de maquillage de la peau du corps ou du visage telles que par  
20 exemple des fonds de teint ou des compositions de maquillage du corps.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre  
25 part de l'application envisagée pour chaque composition.

Selon un mode particulier, l'une au moins des deux compositions du kit selon l'invention comprend une phase aqueuse comprenant de l'eau.  
30

Selon un mode particulier de l'invention, ladite phase aqueuse comprend des solvants organiques miscibles à l'eau choisi parmi les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone ; les polyols ayant notamment de 2 à 20 atomes de carbones, de préférence ayant de 2 à 10 atomes de carbone, et préférentiellement ayant de 2 à 6 atomes de  
35 carbone ; les éthers de glycol ayant notamment de 3 à 16 atomes de carbone ; les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)éthers de mono, di- ou triéthylène glycol, et leurs mélanges.

Selon un mode particulier de l'invention, ladite phase aqueuse est présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant 20 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 30 % à 80 % en poids, et  
5 préférentiellement allant de 40 % à 60 % en poids.

Selon un autre mode particulier de l'invention, l'une au moins des deux compositions du kit comprend un gélifiant hydrophile distinct des polysaccharides (X).  
10

En particulier, le gélifiant hydrophile est choisi parmi :

- les homo- ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters, les acides polyacryliques,
- les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, le polyméthacrylate de sodium, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques,  
15 les copolymères acide polyacryliques/acrylates d'alkyle,
- l'AMPS (Acide polyacrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé),
- les copolymères AMPS/acrylamide, et  
20 les copolymères AMPS/méthacrylates d'alkyle polyoxyéthylénés (réticulés ou non),
- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- 25 les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que : les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya, la  
30 gomme de caroube, les alginates et les carraghénanes (les alginates étant utilisées de préférence en présence de sels comme par exemple le chlorure de calcium), les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés, la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les muccopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate,
- 35 les polymères ou copolymères acryliques,
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle

et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;

l'acide désoxyribonucléique ;

les muccopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate,

5 les argiles non modifiées et notamment les montmorillonites, les hectorites, les smectites, les bentones, les laponites, et leurs mélanges.

10 De préférence, le polymère gélifiant hydrosoluble est présent dans la composition en une teneur en matières sèches allant de 0,01% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05% à 20% en poids, et plus préférentiellement de 0,1% à 10% en poids.

15

Selon un mode particulier de l'invention, l'une au moins des deux compositions du kit selon l'invention comprend une phase grasse comprenant une phase huileuse.

Selon un mode préféré, la phase grasse huileuse comprend une huile non volatile.

20

En particulier, la ou les huile(s) non volatile(s) sont choisies parmi les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ;  
25 ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de  
30 quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810<sup>®</sup>, 812<sup>®</sup> et 818<sup>®</sup> par la société Dynamit Nobel, et leur mélange.

35 En particulier, la ou les huile(s) volatile(s) sont choisies parmi les huiles volatiles hydrocarbonées, les huiles volatiles siliconées, les huiles volatiles fluorées, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, la phase huileuse comprend au moins une huile volatile choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> d'origine pétrolière comme l'isododécane, l'isohexadécane ; les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, choisies parmi l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

Selon un mode particulier, ladite phase huileuse est présente en une teneur totale allant de 1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 50 % en poids, préférentiellement allant de 5 % à 35 % en poids, et plus préférentiellement allant de 10 % à 30 % en poids.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'une au moins des deux compositions du kit selon l'invention comprend au moins une cire.

En particulier, la cire est choisie parmi :

- la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine ; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40 °C et notamment à plus de 55 °C,
- les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>, notamment l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée,
- les cires de silicones ou les cires fluorées, et
- leurs mélanges

En particulier, la cire est présente en une teneur allant de 1 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 2 à 12% en poids, et mieux de 4 à 9 % en poids.

L'invention est illustrée plus en détails par les exemples décrits ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

## 5 EXEMPLES

### Exemple 1 : Composition de teint H/E

#### Préparation de polysaccharides oxydés

10 Trois polysaccharides oxydés non cationiques, respectivement un amylose de maïs oxydé, et deux amidons de pomme de terre oxydés, ont été synthétisés par oxydation des polysaccharides non oxydés correspondants dans l'eau en présence de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur tétrasulfophtalocyanine de fer, à 58°C. Une telle méthode d'oxydation est décrite dans la demande FR-A-2842200, à titre d'exemple  
15 comme dans l'exemple 2.

**Composé 1** : amylose de maïs oxydé obtenu par oxydation d'amylose de maïs (Hylon VII) fourni par la société National Starch & Chemical. Le composé 1 a une teneur en carbonyle de 0.95 mmole/g et une teneur en carboxyle de 2.63 mmole/g.

20

**Composé 2** : amidon de pomme de terre oxydé obtenu par oxydation à d'amidon de pomme de terre fourni par la société Roquette (cas n° : 9005-25-8). Le composé 2 a une teneur en carbonyle de 1.08 mmole/g et une teneur en carboxyle de 1.4 mmole/g.

25 **Composé 3** : amidon de pomme de terre oxydé obtenu par oxydation à d'amidon de pomme de terre fourni par la société Roquette (cas n° : 9005-25-8). Le composé 3 a une teneur en carbonyle de 0.99 mmole/g et une teneur en carboxyle de 1.11 mmole/g.

Phase	Ingrédients	%
<b>A1</b>	Gélatine (porc acide)	12,3
	Eau distillée	39,5
<b>A2</b>	Glycérine	4,2
	GLYCERYL STEARATE et PEG-100 STEARATE (SIMULSOL 165 de	2,1



	SEPPIC)	
	Polysorbate 60 TWEEN 60 V (CRODA)	0,9
	Alcool cetylique	0,5
<b>B</b>	Cyclopentasiloxane (DC 245 Fluid de Dow Corning)	13,25
	Isononanoate d'isononyle	13,25
<b>C</b>	<b>Amylose de maïs oxydé (Composé 1)</b>	0,49
	Eau distillée	13,51

La gélatine est tout d'abord solubilisée à chaud (90°C) dans l'eau distillée (phase A1). Le mélange est ensuite placé au bain marie à 50°C, et la phase A2 est ajoutée. En parallèle, la phase B huileuse est également portée à 50°C. Elle est ajoutée progressivement dans la phase (A1+A2) pour réaliser l'émulsion. Lorsque l'émulsion obtenue est homogène, la phase C est ajoutée sous agitation pendant 30 secondes. La composition est ensuite appliquée.

Le film obtenu est pratiquement sec après 6-7 minutes. Le film obtenu est cohésif, facilement pelable, souple et élastique. Au toucher, le film est doux.

D'autres compositions ont été réalisées, dans lesquelles le composé 1 est remplacé respectivement par le composé 2 ou le composé 3 (amidons de pomme de terre oxydés). Le film obtenu est cohésif et pelable.

15

### Exemple 2 : Kit de fond de teint

#### Composition A :

20	Gélatine	4%
	Cire d'abeille	10%
	oxyde de fer noir	0,05%
	oxyde de fer rouge	0,34%
	oxyde de fer jaune	1,03%
25	Bleu d'outremer	0,23%

		81
	Conservateurs	0,45%
	Simethicone (anti mousse)	0,13%
	Cetyl phosphate de potassium (Amphisol K de Roche)	4%
5	Eau	Qsp 100

Composition B

	Amidon oxydé	3%
	Conservateurs	qs
10	Eau	qsp 100

Cette composition est conditionnée dans un aérosol/brumisateu.r.

On applique sur la peau du visage une couche de la composition A puis on vaporise sur l'ensemble la composition B à l'aide de l'aérosol

15 Le film formé sur le visage par réticulation chimique de la gélatine avec l'amidon oxydé présente une bonne tenue à l'eau.

Ce film peut se démaquiller facilement par pelage en tirant dessus avec les doigts.

20 **Exemple 3 : Kit de fond de teint**

Composition A :

	EAU DESIONISEE	81,2
A1	AMYLOSE DE MAÏS OXYDE (composé 1 tel que décrit à l'exemple 1)	2
	ALCOOL BENZYLIQUE	0,8
	GLYCEROL	5
	EAU DESIONISEE	6
	OXYDE DE FER JAUNE (CI: 77492)	0,87
A2	OXYDE DE FER ROUGE (CI: 77491)	0,4
	OXYDE DE FER NOIR ( CI: 77499 )	0,11
	OXYDE DE TITANE (ANATASE	3,62

NON TRAITE) (CI: 77891)
-------------------------

**Mode préparatoire**

On mélange les constituants de la phase A2, puis on broie la pâte pigmentaire à la tricylindre (3 passages). Dans la phase A1 à 25°C, on introduit l'alcool benzylique puis le polysaccharide (amidon oxydé) sous forte agitation (Rayneri, pale défloculeuse, 700 tr/min). On attend la solubilisation complète du polysaccharide avant l'introduction de la pâte pigmentaire A2. On laisser agiter pendant 10 minutes à 700 tr/min.

**Composition B :**

	Acide hyaluronique	3%
10	Conservateurs	0.2%
	Eau	qsp 100

**Mise en œuvre des films (étalement sur plaque de verre à 37°C) :**

On applique sur une plaque de verre à 37°C la composition A et sur une autre plaque de verre un mélange 50/50 de compositions A et B, avec l'épaisseur minimale pour bien mouiller le verre.

On observe d'une part les caractéristiques du film et d'autre part les propriétés de non transfert (sur un mouchoir) et les propriétés de résistance à l'eau et/ou sébum respectivement. Les résultats de ces observations sont renseignés dans le tableau ci-dessous :

**Observations des films**

	Caractéristiques du film	Transfert sur un mouchoir	Sensibilité à l'eau et au sébum
Amidon oxydé	Film très homogène, brillant, mou, collant, non cohésif. Le film n'est pas sec et ne résiste pas à la rayure	Transfert important sur le mouchoir.	L'ajout d'une goutte d'eau dissout immédiatement le film : sensibilité à l'eau.  Faible sensibilité au sébum.

Mélange 50/50 avec acide hyaluronique à 3%	Film un peu moins homogène, plus mat. Film cohésif, pelable, non collant assez rigide. Très bonne résistance à l'usure.	Aucun transfert	Améliore la résistance à l'eau : l'eau fragilise le film, mais celui-ci ne se dissout pas. Insensible au sébum
--	---	--------------------	--

- Ces résultats montrent que la mise en œuvre d'une composition comprenant un polysaccharide (amidon oxydé) associée à une composition comprenant un agent de réticulation chimique (acide hyaluronique) permet d'obtenir à la fois un film cohésif, pelable, non collant, avec de très bonnes propriétés de non transfert et une résistance améliorée à l'eau et au sébum.
- 5

## REVENDICATIONS

1. Kit de revêtement des matières kératiniques comprenant :
  - 5 - au moins une première composition comprenant un composé X ;
  - au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique et température ambiante de façon à former un film,
  - 10 l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une matière colorante, notamment pulvérulente, en particulier pigments et/ou nacres, en une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.
  
2. Kit de revêtement des matières kératiniques comprenant :
  - 15 - au moins une première composition comprenant un composé X ;
  - au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique et température ambiante de façon à former un film, et
  - 20 et ledit composé X étant présent en une teneur d'au moins 1% en poids dans la première composition ou en une teneur telle qu'elle est d'au moins 1% en poids par rapport au poids total du mélange de la première et la seconde composition.
  
3. Kit de revêtement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
  - 25 que le composé X est choisi parmi les polysaccharides issus des microorganismes, les polysaccharides isolés des algues, les polysaccharides des végétaux supérieurs, et leur mélange.
  
4. Kit de revêtement selon la revendication précédente , caractérisé en ce que :
  - 30 - les polysaccharides élaborés par des microorganismes sont choisis parmi la xanthane, le pullulan, le dextran et sulfate de dextrane, le succinoglycane, le scléroglycane et leur mélange ;
  - les polysaccharides isolés des algues sont choisis parmi les galactannes, le furcellarane et leur mélange ;
  - 35 - les polysaccharides des végétaux supérieurs sont choisis parmi
    - o a) les polysaccharides homogènes constitués d'une seule espèce d'oses, tels que les glucosanes, en particulier les amidons natifs, les

amidons modifiés, la (cyclo)dextrine et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés ; les fructosanes, en particulier l'inuline et ses dérivés tels que notamment le dicarboxy et carboxyméthyl inuline, et leur mélange ; et

- b) les polysaccharides hétérogènes composés de plusieurs types d'oses, tels que les gommages, en particulier les gommages de cassia, la gomme d'acacia ou gomme arabique, la gomme de Karaya, la gomme de konjac, la gomme adragante, et leur mélange ; les galactomannanes et leurs dérivés, en particulier le guar, le caroube, le fenugrec, la gomme de tara et leurs dérivés parmi le guar phosphaté, l'hydroxypropyl guar, et leur mélange ; les pectines LM et HM et leurs dérivés ; les chitine, chitosan et leurs dérivés ; les glycosaminoglycanes, en particulier l'acide hyaluronique, le chondroïtine sulfate, le dermatane sulfate, le kératane sulfate ou l'héparine et l'héparane sulfate ; les xylanes (poly C-5) et leurs dérivés.

15

5. Kit de revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de réticulation Y est choisi parmi les aldéhydes, les acides anhydriques, les isocyanates, les thioisocyanates, les azides, les azolides, les carboimides, les époxydes, les esters, les glycidyl ethers, les halogénés, les imidazoles, les imidates, les succinimides, les succinimidyl esters, et leurs mélanges.

20

6. Kit de revêtement selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent de réticulation Y est choisi parmi :

- Les esters de l'acide adipique de formule  $R-(CH_2)_4-R$  avec  $R= COOCOCH_3$ ,
- L'épichlorohydrine,
- L'éthylène glycol diglycidyl éther,
- La benzoquinone,
- L'anhydride maléique,
- L'idéhyde glutaraldéhyde de formule  $OHC-(CH_2)_3-CHO$ ,
- Le formaldéhyde,
- Le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC),
- Les polyéthers tels que l'oxyde de polyéthylène (PEO),
- Les polysaccharides, distincts de ceux choisis comme agent X dans la première composition,
- Les protéines, modifiés ou non telles que la gélatine, les caséines,
- Les sucres tels que les saccharoses,
- Les bases,

35

Les acides ou diacides de composés d'origine végétale tels que l'acide mucique,  
Les aminoacides tels que la lysine, (di-amino par exemple) ou son didisocyanate,  
les poly-lysines (Al et Ep),

5 Les composés phosphorés, tels que par exemple du tripolyphosphate de sodium, de  
l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate  
de sodium,  
et leur mélange.

7. Kit de revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé  
10 en ce que le couple polysaccharide (X) et agent de réticulation (Y) est choisi parmi :

- Le carboxyméthylcellulose avec les polyéthers tels que l'oxyde de polyéthylène (PEO),
- le chitosan avec les polysaccharides, modifiés ou non, tels que l'amidon oxydé,
- le galactomanane (guar, caroube) avec l'épichlorohydrine,
- 15 - les amidons avec l'adipate ( $R-(CH_2)_4-R$  avec  $R=COOC_0CH_3$ ) en milieu alcalin,
- Les amidons avec les composés phosphorés, tels que par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium,
- La carboxyméthylcellulose avec les composés phosphorés, tels que par  
20 exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de  
l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium,
- Les amidons modifiés, en particulier les amidons oxydés, avec la gélatine ou le collagène
- L'acide hyaluronique avec les amidons modifiés, en particulier les amidons  
25 oxydés
- L'acide hyaluronique avec le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC),
- La carboxyméthylcellulose avec le 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-  
éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC).

30

8. Kit de revêtement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  
le composé X représente de 1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la  
composition, de préférence de 1 à 20 % en poids, et mieux de 1 à 10 % en poids.

35 9. Kit de revêtement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que  
l'agent de réticulation (Y) est présent en une teneur allant de 0,5% à 95% en poids par

rapport au poids total de la seconde composition, de préférence de 1% à 90% et mieux de 2% à 50%.

10. Kit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  
5 les première et/ou seconde compositions sont conditionnées séparément dans un même article de conditionnement.

11. Composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprenant au  
10 moins un composé X et au moins un composé Y, les composés X et Y étant tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes et le composé X étant présent dans ladite composition en une teneur d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de ladite composition, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film.

15

12. Procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques consistant à :

a. mélanger de façon extemporanée :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;

- au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

20 le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une  
25 matière colorante, notamment pulvérulente, en particulier des pigments et/ou nacres en une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.  
puis

b. à appliquer sur lesdites matières kératiniques au moins une couche dudit mélange.

30 13. Procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques consistant à :

a. mélanger de façon extemporanée :

- au moins une première composition comprenant un composé X ;

- au moins une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par  
35 réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,



et ledit composé X étant présent dans la première composition en une teneur telle qu'elle soit d'au moins 1% en poids par rapport au poids total du mélange de la première et la seconde composition

puis

- 5        b.        à appliquer sur lesdites matières kératiniques au moins une couche dudit mélange.

14. Procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques :

- 10            a. d'au moins une couche d'une première composition comprenant un composé X;  
              b. d'au moins une couche d'une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

l'une au moins desdites première ou seconde composition comprenant au moins une matière colorante, notamment pulvérulente, en particulier des pigments et/ou nacres en une teneur totale d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

20

15. Procédé cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques :

- a. d'au moins une couche d'une première composition comprenant un composé X;  
25            b. d'au moins une couche d'une seconde composition comprenant un composé Y ;

le composé X étant un polysaccharide, lesdits composés X et Y réagissant ensemble par réaction de réticulation chimique in situ, à pression atmosphérique (et température ambiante) de façon à former un film,

30 et ledit composé X étant présent dans la première composition en une teneur d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de ladite première composition.