

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 122 088  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
21 N° d'enregistrement national : 21 04133

51 Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/11 (2020.12), A 61 K 8/35, 8/81, 8/34,  
A 61 Q 1/02

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 21.04.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.10.22 Bulletin 22/43.

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

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : GAURAV Kumar.

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

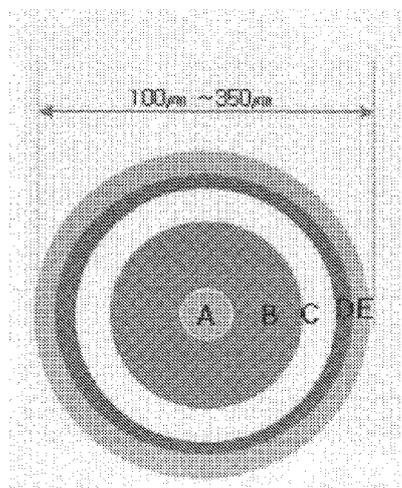
74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 COMPOSITION CHANGEANT DE COULEUR SOUS FORME DE GEL AQUEUX.

57 COMPOSITION CHANGEANT DE COULEUR SOUS  
FORME DE GEL AQUEUX

La présente invention concerne une composition chan-  
geant de couleur sous la forme d'un gel aqueux compre-  
nant, au moins :

- a) une phase aqueuse ;
  - b) des microcapsules contenant un (des) colorant(s) li-  
bérable(s), lesdites microcapsules comprenant :
    - un noyau comprenant une matière organique,
    - au moins un revêtement stratifié entourant ledit noyau,le revêtement stratifié comprenant au moins un polymère,  
au moins un colorant, et avantageusement au moins un ma-  
térial à base de lipides ;
  - c) un composé d'acide salicylique et/ou un dérivé de ce-  
lui-ci ;
  - d) un agent gélifiant hydrophile ; et
  - e) un alcool choisi parmi un monoalcool et un polyol.
- Figure pour l'abrégié : Figure 1



FR 3 122 088 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : COMPOSITION CHANGEANT DE COULEUR SOUS FORME DE GEL AQUEUX**

- [0001] La présente invention concerne une composition changeant de couleur sous forme de gel aqueux particulièrement utile pour le soin, l'hygiène et/ou le maquillage des matières kératineuses.
- [0002] En particulier, une composition changeant de couleur selon l'invention peut être tout type de composition cosmétique telle qu'un fond de teint, un baume à lèvres, un gloss, un eye-liner, un mascara, une crème pour les yeux, une crème de soin pour les yeux, un produit de maquillage pour les yeux, un produit de maquillage pour le corps, un produit de coloration de la peau, un produit de soin tel qu'une crème de soin, un produit « BB » (Blemish Balm produit capable de couvrir les imperfections), un produit teinté et/ou un produit solaire. La composition colorante selon l'invention peut être liquide, semi-solide ou solide.
- [0003] Une composition de l'invention est notamment une composition destinée à être appliquée sur une matière kératineuse, en particulier la peau et plus particulièrement la peau du visage.
- [0004] Les compositions cosmétiques, en particulier les fonds de teint, sont couramment utilisées pour donner à la peau une couleur esthétique, mais aussi pour masquer les imperfections de la peau telles que les rougeurs et/ou les marques. À cet égard, de nombreuses formulations ont été développées à ce jour.
- [0005] À cet égard, il y a un intérêt croissant pour les produits cosmétiques qui permettent un changement de couleur en réponse à des incitations externes telles que la force de cisaillement par exemple.
- [0006] Généralement, cet objectif est atteint en incluant dans la composition cosmétique des colorants micro-encapsulés dans lesquels, lors de l'application sur la peau, la composition fournit le changement de couleur attendu. Plus particulièrement, le changement de couleur est assuré par les microcapsules contenant le colorant qui, lorsqu'elles se rompent sous l'effet d'une force mécanique, libèrent le colorant emprisonné dans la composition, changeant ainsi sa couleur. Une action mécanique telle que le frottement permet d'étaler la composition topique et facilite sa pénétration dans la peau. Le changement immédiat de couleur de la composition produit un effet esthétique visuel. Comme ces microcapsules ont la capacité de gonfler ou de se ramollir au contact d'une phase aqueuse, elles sont généralement avantageusement déformables lorsqu'elles sont appliquées sur une matière kératineuse et procurent ainsi une sensation de douceur à l'utilisateur. Elles sont aussi généralement assez molles pour se

rompre lors d'un très léger frottement ou d'une pression sur la peau afin de libérer leur contenu mais, néanmoins, elles sont assez résistantes pour éviter la destruction du revêtement lors de la fabrication, même au cours d'un processus industriel, et le stockage de la composition changeant de couleur correspondante.

- [0007] Différents types de colorants piégés et plus particulièrement des microcapsules contenant des pigments sont déjà disponibles. Ils diffèrent principalement par le type de matériau(x) de piégeage et/ou le type d'encapsulation. La présente invention concerne plus particulièrement les microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s), lesdites microcapsules comprenant :
- [0008] - un noyau comprenant un matériau organique,
- [0009] - au moins un revêtement stratifié entourant ledit noyau, et comprenant au moins un polymère, au moins un colorant, et avantageusement au moins un matériau à base de lipides.
- [0010] Ces microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s) sont particulièrement intéressantes car elles masquent la couleur d'origine des colorants encapsulés, augmentent la stabilité de ces colorants contre la dégradation et empêchent la libération indésirable des colorants encapsulés dans la composition pendant le processus de fabrication et le stockage prolongé.
- [0011] Des compositions comprenant des colorants micro-encapsulés similaires à ceux utilisés dans la présente invention sont connues dans la pratique sous forme d'émulsions, en particulier dans les documents WO2014136060 et WO2014136061. Néanmoins, lorsqu'ils sont formulés dans des compositions de gels aqueux, lesdits colorants microencapsulés ne procurent pas une sensation de douceur à l'utilisateur, et ne répondent donc pas à l'attente du consommateur en matière de produits cosmétiques. En effet, lorsqu'elles sont formulées dans des compositions de gel aqueux, les microcapsules procurent une sensation d'inconfort à l'application, procurant à l'utilisateur une sensation de « frottement », résultant principalement du fait que la couche externe des microcapsules n'est pas suffisamment ramollie. Il en résulte également une absence ou un défaut de libération de la couleur, par exemple un défaut de libération et de diffusion des pigments des microcapsules sur la peau, résultant de l'incapacité des microcapsules à se casser ou à se rompre lors de l'application.
- [0012] En ce qui concerne les gels aqueux, il reste donc nécessaire de fournir des compositions permettant une bonne diffusion de la couleur à l'application, tout en préservant la stabilité des microcapsules et une bonne sensorialité sur la peau.
- [0013] Il reste donc nécessaire de disposer de gels aqueux qui permettent une bonne libération de la couleur à l'application.
- [0014] Il reste en particulier à disposer de gels aqueux dans lesquels la force capable d'obtenir la rupture des microcapsules est la force classique minimale nécessaire pour

appliquer ou étaler une composition cosmétique sur la peau.

- [0015] Il reste également nécessaire de proposer une composition à l'aspect soigné qui offre de bons effets de maquillage, en particulier un bon effet couvrant.
- [0016] En même temps, il est nécessaire de proposer des microcapsules contenant des colorants, qui conservent une bonne résistance à l'éclatement et présentent une meilleure résistance aux écoulements. Il est également nécessaire de fournir une composition cosmétique dans laquelle les microcapsules sont ou ne sont pas visibles dans la masse de la composition en fonction de l'aspect souhaité.
- [0017] Il est également nécessaire de fournir une composition cosmétique qui permette d'ajuster la coloration ou le motif de gradation préféré en faisant varier le procédé ou l'intensité de l'application sur la peau ou l'utilisation de microcapsules contenant différents colorants.
- [0018] Il est également nécessaire de fournir une composition cosmétique stable avec un large panel de solvants/ingrédients associés.
- [0019] Il est également nécessaire de fournir une composition cosmétique contenant des microcapsules de pigments encapsulés qui ne provoquent pas de sensation d'inconfort à l'utilisateur lors de l'application.
- [0020] Il est également nécessaire de fournir une composition cosmétique contenant des microcapsules de pigments encapsulés qui se désintègrent rapidement, voire immédiatement, lors de l'application, avec une sensation de liquide sur la peau et conduisant à des compositions colorées dépourvues de tout aspect granuleux. En particulier, la composition peut présenter différentes nuances ou gradations de couleurs en fonction de la force de frottement.
- [0021] Il est également nécessaire de fournir des microcapsules de pigments encapsulés ayant une dureté suffisante pour être mélangées dans un processus industriel sans altération. Avantageusement, la dureté des microcapsules ne diminue pas de manière significative pendant le processus de préparation.
- [0022] En particulier, le problème technique qui sous-tend la présente invention, à savoir l'obtention de gels aqueux comprenant des microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s), a été résolu en utilisant la combinaison spécifique de microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s) avec de l'acide salicylique ou des dérivés de celui-ci.
- [0023] L'utilisation de l'acide salicylique et des dérivés de celui-ci dans des compositions topiques, notamment cosmétiques ou dermatologiques, par exemple comme agent kératolytique pour le traitement de l'acné ou comme agent anti-vieillessement, est une pratique connue. Les documents FR-A-2 581 542 et EP-A-378 936 décrivent ces dérivés. Néanmoins, l'acide salicylique ou des dérivés de celui-ci n'ont jamais été signalés en combinaison avec des colorants microencapsulés tels que ceux mentionnés

ci-dessus, dans des compositions de gel aqueux.

[0024] De manière surprenante et avantageuse, les compositions selon l'invention répondent aux besoins de l'art antérieur.

[0025] Ainsi, selon l'un de ses aspects, l'objet de l'invention est une composition changeant de couleur pour le soin et/ou le maquillage des matières kératineuses sous la forme d'un gel aqueux comprenant, au moins :

[0026] a) une phase aqueuse ;

[0027] b) des microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s), lesdites microcapsules comprenant :

[0028] - un noyau comprenant une matière organique,

[0029] - au moins un revêtement stratifié entourant ledit noyau, le revêtement stratifié comprenant au moins un polymère, au moins un colorant, et avantageusement au moins un matériau à base de lipides ;

[0030] c) un composé d'acide salicylique et/ou un dérivé de celui-ci ;

[0031] d) un agent gélifiant hydrophile choisi parmi les agents gélifiants polymères synthétiques, les agents gélifiants polymères naturels ou d'origine naturelle, les silicates mixtes et les silices fumées, et des mélanges de ceux-ci ; et

[0032] e) choisis parmi l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol.

[0033] De préférence, la viscosité du gel selon l'invention est supérieure ou égale à 20UD (Mobile 3) par Rheomat à 25°C. La viscosité est généralement mesurée à 25°C avec un viscosimètre RHEOMAT RM 180 avec Mobile 3 adapté à la viscosité du produit à essayer (le mobile est choisi pour avoir une mesure entre 10 et 150 pour l'unité d'écart UD), la mesure étant faite après 10mn de rotation du mobile à l'intérieur de la composition, avec un cisaillement de 200s<sup>-1</sup>. Les valeurs UD peuvent ensuite être converties en Poises (1 Poise= 0,1 Pa.s) à l'aide d'une table de correspondance.

[0034] De manière davantage préférée, la composition contient une phase aqueuse gélifiée.

[0035] Les microcapsules utilisées selon la présente invention sont cassables lors de l'étalement de la composition aqueuse de gel sur la peau. Le frottement ou la pression du gel aqueux sur la peau permet la libération du contenu des microcapsules.

[0036] Les gels aqueux selon la présente invention sont particulièrement stables, notamment pendant 2 mois à température ambiante et même à 37°C ou 45°C et ils présentent des propriétés cosmétiques optimales. En effet, les gels aqueux selon la présente invention présentent une fluidité appropriée : ils sont faciles à manipuler et en outre faciles à appliquer et à étaler sur la peau. En outre, les inventeurs ont remarqué que les gels aqueux selon l'invention restent sans libération de couleur.

[0037] Ces gels aqueux présentent également une texture requise pour une utilisation cosmétique : ils ne sont pas collants et sont doux au toucher.

[0038] En général, les microcapsules utilisées selon l'invention ont une taille moyenne de

particules allant jusqu'à environ 800  $\mu\text{m}$  de diamètre. De préférence, la taille moyenne des particules est inférieure à environ 400  $\mu\text{m}$  de diamètre des microcapsules de colorant pour les applications de soins de la peau. De préférence, la taille moyenne des particules sera de 10  $\mu\text{m}$  à 800  $\mu\text{m}$ , avantageusement de 40  $\mu\text{m}$  à 800  $\mu\text{m}$ , en particulier de 50  $\mu\text{m}$  à 600  $\mu\text{m}$ , en particulier de 50  $\mu\text{m}$  à 400  $\mu\text{m}$  de diamètre.

- [0039] Selon un mode de réalisation préféré, la taille moyenne des particules se situe dans la plage d'environ 40  $\mu\text{m}$  à 400  $\mu\text{m}$  de diamètre, de préférence d'environ 50  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, en particulier de 60  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$  de diamètre et de manière davantage préférée d'environ 80  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre.
- [0040] De préférence, les microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s) sont des microcapsules multicouches
- [0041] De préférence, les microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s) sont des microcapsules multicouches contenant un (des) colorant(s) libérable(s), lesdites microcapsules comprenant :
- [0042] - un noyau non coloré consistant en une matière organique, et
- [0043] - un revêtement multicouche entourant ledit noyau et comprenant au moins une couche interne organique et une couche externe organique de couleur différente et emprisonnant respectivement au moins un colorant.
- [0044] De préférence, les microcapsules comprennent au moins deux couches, de préférence au moins une couche interne organique colorée et une couche externe organique de couleur différente.
- [0045] De préférence, le noyau comprend au moins un monosaccharide ou ses dérivés comme ladite matière organique, en particulier un monosaccharide-polyol avantageusement choisi parmi le mannitol, l'érythritol, le xylitol, le sorbitol et des mélanges de ceux-ci, de préférence le mannitol.
- [0046] Le revêtement stratifié entourant ledit noyau comprend avantageusement au moins un (des) polymère(s) hydrophile(s) choisi(s) dans le groupe consistant en les polysaccharides et dérivés, de préférence ceux incluant un type d'ose ou plusieurs types d'ose, de préférence plusieurs types d'ose comprenant au moins des unités D-glucose, notamment l'amidon et ses dérivés, la cellulose ou ses dérivés, et de manière davantage préférée l'amidon et ses dérivés.
- [0047] De préférence, les microcapsules incluent au moins un matériau à base de lipides, de préférence avec des propriétés amphiphiles telles que les lécithines et en particulier la lécithine hydrogénée.
- [0048] Le noyau représente avantageusement de 1 % à 50 % en poids, de préférence de 5 à 30 % en poids, et en particulier de 10 à 20 % en poids par rapport au poids total de la microcapsule.
- [0049] Avantageusement, le(s) colorant(s) représente(nt) de 20 à 90 %, de préférence de 30

à 80 % ; en particulier de 50 à 75 % en poids par rapport à la microcapsule.

- [0050] En particulier, les microcapsules comprennent au moins :
- [0051] - un noyau interne en monosaccharide-polyol, de préférence en mannitol,
- [0052] - au moins deux couches de couleur différente,
- [0053] - au moins un polymère hydrophile choisi de préférence parmi les polysaccharides ou leurs dérivés, et de manière davantage préférée parmi l'amidon ou ses dérivés,
- [0054] et avantageusement au moins un matériau à base de lipides, de préférence un composé amphiphile, de manière davantage préférée un phospholipide, et plus encore un phosphoacylglycérol tel que la lécithine hydrogénée.
- [0055] De préférence, les microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s) sont des microcapsules multicouches contenant un (des) colorant(s) libérable(s), lesdites microcapsules comprenant :
- [0056] - un noyau non coloré consistant en un matériau organique, et
- [0057] - un revêtement multicouche entourant ledit noyau et comprenant au moins une couche interne organique et une couche externe organique de couleur différente et emprisonnant respectivement au moins un colorant.
- [0058] Selon un mode de réalisation, chaque couche de la microcapsule contient au moins un colorant spécifique ou un mélange spécifique de colorant(s).
- [0059] Selon un autre mode de réalisation, la couche extérieure de la microcapsule contient au moins un colorant spécifique ou un mélange spécifique de colorant(s).
- [0060] Les colorants sont notamment des pigments, de préférence choisis dans le groupe consistant en oxydes métalliques.
- [0061] Selon un mode de réalisation, une couche de la microcapsule contient des oxydes de fer et du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) comme colorants.
- [0062] Selon un mode de réalisation, une couche de la microcapsule contient uniquement du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) comme colorant.
- [0063] La composition peut comprendre au moins de 0,1 % à 25 % en poids, de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et notamment entre 1 et 10 % en poids de microcapsules par rapport au poids de la composition.
- [0064] La composition selon l'invention peut en outre comprendre de 0,1 à 70 % en poids, par rapport au poids de la composition, d'un (des) ingrédient(s) cosmétique(s) supplémentaire(s) choisi(s) parmi les huiles de silicone ou d'hydrocarbure volatils et non volatils, les tensioactifs, les charges, les agents gélifiants supplémentaires, les agents épaississants, les agents filmogènes, les polymères, les conservateurs, l'élastomère de silicone, les agents autobronzants, les colorants supplémentaires non piégés, les actifs cosmétiques, les régulateurs de pH, les parfums, les filtres UV et des mélanges de ceux-ci.
- [0065] Les microcapsules à l'intérieur de la composition sont avantageusement cassables

sous pression lors de l'application sur les matières kératineuses.

- [0066] La présente invention vise également un processus cosmétique de soin et/ou de maquillage des matières kératineuses, comprenant l'application sur lesdites matières kératineuses, en particulier sur la peau, d'une composition selon l'invention.
- [0067] L'expression « milieu physiologiquement acceptable » vise à désigner un milieu particulièrement convenable pour l'application d'un produit de l'invention sur les matières kératineuses, notamment la peau et plus particulièrement la peau du visage.
- [0068] Le mot « capsule » est également utilisé pour désigner une « microcapsule ».
- [0069] Aux fins de la présente invention, le terme « matière kératineuse » est destiné à couvrir la peau, les muqueuses telles que les lèvres, les ongles et les cils. La peau et les lèvres, en particulier la peau du visage, sont plus particulièrement considérées selon l'invention.
- [0070] Comme il ressort des exemples qui suivent, les compositions conformes à l'invention s'avèrent avantageuses à plusieurs égards.
- [0071] L'encapsulation des colorants empêche une ré-agglomération indésirable des pigments pendant la fabrication et le stockage prolongé des compositions cosmétiques.
- [0072] Comme les microcapsules des compositions de l'invention ont la capacité de gonfler ou de se ramollir au contact d'une phase aqueuse telle que définie ci-dessous, elles sont avantageusement déformables lorsqu'elles sont appliquées sur une matière kératineuse et procurent ainsi une sensation de douceur à l'utilisateur. En outre, leur faible taille contribue à ne pas créer d'inconfort ou de sensation défavorable, granuleuse, lors de l'application.
- [0073] Toutefois, les microcapsules des compositions de l'invention sont suffisamment molles pour se rompre lors d'un très léger frottement ou d'une pression sur la peau afin de libérer leur contenu, mais elles sont néanmoins suffisamment durables pour éviter la destruction du revêtement lors de la fabrication, même au cours d'un processus industriel, et le stockage de la composition changeant de couleur correspondante.
- [0074] En outre, la microcapsule de l'invention permet l'utilisation d'un équipement ordinaire pour la préparation des compositions de l'invention car aucune coloration de l'appareil ne se produit pendant le processus de fabrication.
- [0075] En conséquence, les microcapsules de la présente invention sont particulièrement intéressantes car elles masquent la couleur originale des colorants encapsulés, augmentent la stabilité de ces colorants contre la dégradation et empêchent la libération indésirable des colorants encapsulés dans la composition de l'invention pendant le processus de fabrication et le stockage prolongé.
- [0076] Enfin, les compositions de l'invention ont également l'avantage de répondre à une attente des consommateurs en matière de produits cosmétiques.
- [0077] Selon un autre de ses aspects, un objet de la présente invention vise également un

processus cosmétique comprenant au moins les étapes consistant à appliquer au moins une partie d'une composition selon l'invention sur la surface d'une matière kératineuse, en particulier la peau.

[0078] Selon l'invention, la « composition changeant de couleur » désigne une composition dans laquelle la couleur avant application est différente de la couleur après application, cette différence étant visible à l'œil nu.

[0079] En particulier, cette composition changeant de couleur peut être liée à une valeur de différence de couleur  $\Delta E$  dans le système CIE Lab 1976 ( $\Delta E$  avant/après application).

[0080] La  $\Delta E$  est définie par l'équation :

$$[0081] \quad \Delta E^* = \sqrt{((L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2)}$$

[0082] dans laquelle  $L_1$ ,  $a_1$ ,  $b_1$  sont les paramètres dans l'espace colorimétrique de la 1<sup>ère</sup> couleur (composition avant application) et  $L_2$ ,  $a_2$ ,  $b_2$  ceux de la 2<sup>ème</sup> couleur (composition après application et homogénéisation sur la matière kératineuse).

[0083] Ces valeurs peuvent être mesurées par spectrophotomètre ou avec une chromosphère (pour la composition appliquée sur la peau).

[0084] La composition changeant de couleur selon l'invention peut être caractérisée comme ayant une  $\Delta E$  avant/après application supérieure à 1, en particulier supérieure ou égale à 2, de préférence supérieure ou égale à 3.

[0085] **MICROCAPSULES CONTENANT UN (DES) COLORANT(S) LIBÉRABLE(S)**  
**1**

[0086] Le terme « microcapsule », tel qu'il est utilisé ici, désigne une microcapsule sphérique contenant au moins un revêtement stratifié emprisonnant au moins un colorant et entourant un noyau chimiquement différent du revêtement. Les microcapsules se distinguent des microsphères, qui sont constituées d'une matrice homogène sphérique.

[0087] Selon un mode de réalisation, le « au moins un revêtement stratifié » est un revêtement multicouche, de préférence un revêtement multicouche organique.

[0088] Le terme « microcapsule multicouche » désigne une microcapsule constituée d'un noyau entouré d'un revêtement d'après une ou plusieurs couches internes et une couche externe. Les unes ou plusieurs couches internes formant le revêtement multicouche de la microcapsule multicouche et la couche externe unique de la microcapsule peuvent être constituées du (des) composé(s) organique(s) formant une paroi, identique(s) ou différent(s).

[0089] La microcapsule selon l'invention comprend un noyau également appelé « noyau interne » entouré d'un revêtement à base d'une ou plusieurs couches. Dans un mode de réalisation préféré, la microcapsule est une microcapsule « multicouches », comprenant au moins une couche interne et une couche externe. Les unes ou plusieurs couches

internes formant le revêtement multicouche de la microcapsule multicouche et la couche externe unique de la microcapsule peuvent être constituées du (des) composé(s) organique(s) formant une paroi identique(s) ou différent(s)..

- [0090] Dans un mode de réalisation particulier, la couche interne et la couche externe sont formées des mêmes composés organiques formant une paroi, le noyau est alors entouré d'un revêtement à une couche.
- [0091] Dans un mode de réalisation, la couche extérieure ne contient aucun colorant. Dans un autre mode de réalisation, la couche extérieure comprend au moins un colorant.
- [0092] L'expression « composé organique formant une paroi » désigne un composé organique ou une combinaison de deux composés organiques différents ou davantage, tels que définis ici, qui forment un composant de la (des) couche(s) des microcapsules. Dans un mode de réalisation préféré, le « composé organique formant une paroi » comprend au moins un polymère.
- [0093] Le terme « colorant » désigne les pigments organiques tels que les teintures synthétiques ou naturelles choisies parmi les colorants FD&C ou D&C bien connus, les pigments inorganiques tels que les oxydes métalliques ou les laques, ainsi que toute combinaison (mélange) de ceux-ci. En conséquence, le colorant utile selon la présente invention peut être soluble ou dispersible dans l'huile ou avoir une solubilité limitée dans l'eau.
- [0094] Dans des modes de réalisation préférés, le colorant est un pigment inorganique, de manière davantage préférée un oxyde métallique.
- [0095] En particulier, la taille moyenne des particules peut être de 50 à 1000 mesh (environ 400 $\mu$ m à 10 $\mu$ m), notamment de 60 à 200 mesh (environ 250 $\mu$ m à 75 $\mu$ m) telle que mesurée par le procédé d'essai de tamisage ou observée au microscope.
- [0096] De préférence, une composition selon l'invention peut comprendre de 0,1 % à 25 % en poids et de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et notamment entre 1 et 10 % en poids de microcapsules par rapport au poids total de ladite composition.
- [0097] En particulier pour une composition de soins de la peau selon l'invention, la quantité de microcapsules se situera dans une plage allant de 0,1 % à 10 %, de préférence de 0,2 % à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0098] En particulier pour une composition de maquillage selon l'invention, la quantité des microcapsules se situera dans une plage allant de 0,5 % à 25 %, de préférence de 1 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0099] Les microcapsules seront intégrées dans la formule cosmétique généralement aux derniers stades de la formulation et après les éventuelles étapes de filtration, afin d'éviter que les microcapsules ne soient brisées. De préférence, les microcapsules selon les inventions sont ajoutées et mélangées uniformément à des températures inférieures à 50°C. Elles sont mélangées délicatement à l'aide d'une pale plutôt que d'un

homogénéisateur.

- [0100] Les microcapsules peuvent être produites par plusieurs procédés connus de l'homme du métier dans le domaine de l'enrobage ou de l'encapsulation, incluant le pastillage, la granulation, l'enrobage, etc. Par exemple, les microcapsules peuvent être obtenues par un procédé comprenant le mélange des composés (actifs, pigments, polymères, solvants) et le séchage pour former des capsules comme indiqué dans les documents WO01/35933 et WO2011/027960, ou un procédé comprenant la granulation et l'enrobage par séchage par pulvérisation comme indiqué dans le document FR2841155, ou par la technologie du lit fluidisé, qui est utilisée depuis longtemps dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique pour l'enrobage et l'encapsulation d'ingrédients. À titre d'exemple, on peut citer WO2008/139053, qui concerne la préparation de capsules sphéroïdes multicouches comprenant un noyau de sucre et des couches concentriques d'actifs pharmaceutiques. La fixation des actifs pharmaceutiques sur le noyau est réalisée par imprégnation, pulvérisation ou projection, puis la première couche est séchée avant l'application d'une seconde.
- [0101] Le processus de lit fluidisé est décrit par exemple dans Teunou et al. (Fluid-Bed Coating, Poncelet, 2005, D. *Food Science and Technology (Boca Raton, FL, États-Unis)*, volume 146, numéro consacré aux aliments encapsulés et en poudre, pages 197 à 212). Une particularité du processus à lit fluidisé est qu'il conduit à des particules enrobées dans lesquelles le noyau est bien encapsulé, par rapport au séchage par pulvérisation, qui conduit à une matrice dont le matériau du noyau est dispersé au hasard dans un polymère.
- [0102] Dans un mode de réalisation préféré, les microcapsules sont obtenues par le processus à lit fluidisé.
- [0103] Selon ce mode de réalisation, de préférence au moins une couche des microcapsules est obtenue par le procédé à lit fluidisé.
- [0104] Dans un mode de réalisation particulier, la couche extérieure est obtenue par le processus de lit fluidisé.
- [0105] Dans un autre mode de réalisation particulier, au moins une couche interne est obtenue par le processus de lit fluidisé.
- [0106] De préférence, toutes les couches sont obtenues par le processus de lit fluidisé.
- [0107] Un homme du métier sait ajuster la quantité d'air, de liquide et la température permettant de reproduire une capsule selon l'invention.
- [0108] De préférence, un processus à lit fluidisé mis en œuvre selon l'invention inclut le processus de Würster et/ou le processus de pulvérisation tangentielle. Un tel processus permet, contrairement à un processus de pastillage, de préparer des capsules sphériques avec un noyau entouré d'une ou plusieurs couches circonférentielles.
- [0109] Lorsque l'ensemble du processus de préparation des couches entourant le noyau des

microcapsules selon l'invention est réalisé par un procédé à lit fluidisé, les couches de microcapsules sont avantageusement régulières, concentriques et présentent une épaisseur homogène.

[0110] Différents exemples de préparation de capsules selon l'invention seront donnés plus loin dans cette description.

### **I a) Noyau**

[0111] Le noyau est constitué d'au moins un matériau organique. La taille dudit noyau va de préférence de 500 nm à 150 µm de diamètre.

[0112] De préférence, le noyau est sous forme solide et/ou cristalline à température ambiante.

[0113] Dans un mode de réalisation particulier, le matériau organique est choisi parmi les matériaux organiques ayant une grande capacité de dissolution dans l'eau. De préférence, le noyau est soluble dans l'eau ou dispersible dans l'eau.

[0114] Dans un mode de réalisation particulier, le noyau est incolore, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de matière colorante.

[0115] Dans un mode de réalisation particulier, le noyau est basé sur un seul composé. Ce composé est organique et de manière davantage préférée est un composé naturel.

[0116] Selon un mode de réalisation préféré, le noyau est constitué de sucre-alcool, de préférence un monosaccharide-polyol avantageusement choisi parmi le mannitol, l'érythritol, le xylitol, le sorbitol.

[0117] Dans un mode de réalisation particulier, le noyau est constitué de mannitol et, de manière davantage préférée, exclusivement de mannitol.

[0118] Selon un mode de réalisation alternatif, le noyau contient au moins du mannitol et au moins un ingrédient supplémentaire, de préférence un polymère choisi parmi les polymères hydrophiles. En particulier, un tel noyau peut comprendre du mannitol et des polymères hydrophiles choisis parmi les polymères de cellulose, les polymères d'amidon et leur mélange, de préférence leur mélange.

[0119] Dans un mode de réalisation préféré, le polymère de cellulose est une carboxyméthylcellulose et le polymère d'amidon est un amidon naturel non modifié, par exemple de l'amidon de maïs.

[0120] Le noyau peut être constitué par une graine (ou un cristal) de l'une des matières précédentes.

[0121] Le noyau est de préférence contenu dans une quantité de 1 % à 50 % en poids, de préférence 4 à 40 % en poids, en particulier 5 à 30 % en poids, et en particulier 10 à 20 % en poids par rapport au poids total de la microcapsule.

[0122] Le mannitol est de préférence contenu dans une quantité de 2 % à 100 % en poids, de préférence de 5 à 100 % en poids, et en particulier de 100 % en poids par rapport au poids total du noyau.

[0123] Le mannitol est de préférence contenu dans une quantité de 1 % à 50 % en poids, de préférence de 4 % à 40 % en poids, en particulier de 5 % à 30 % en poids, et en particulier de 10 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la microcapsule.

### **I b) Couche(s) externe(s) ou revêtement**

[0124] Comme indiqué précédemment, le noyau est avantageusement entouré d'un revêtement, ou d'une (de) couche(s) externe(s) comprenant de préférence au moins une couche interne et une couche externe. Dans ce dernier cas, ces couches s'étendent de préférence concentriquement par rapport au noyau.

[0125] La (les) couche(s) est (sont) de préférence organique(s), c'est-à-dire qu'elle(s) contient (contiennent) au moins un composé organique comme matériau formant une paroi. De préférence, la (les) couche(s) intérieure(s) et/ou extérieure(s) inclut (incluent) au moins un polymère, et en particulier un polymère hydrophile.

### **Polymère(s)**

[0126] De préférence, la microcapsule selon l'invention, et en particulier la (les) couche(s) externe(s), comprend (comprennent) des polymères hydrophiles choisis dans le groupe consistant en polysaccharides et dérivés, homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou les sels et esters de ceux-ci, et leur mélange.

[0127] Dans un mode de réalisation préféré, la microcapsule selon l'invention, et en particulier la (les) couche(s) externe(s), comprend (comprennent) des polymères hydrophiles choisis dans le groupe consistant en les polysaccharides et dérivés, et en particulier les polymères d'amidon.

[0128] Ledit (lesdits) polymère(s) est (sont) avantageusement choisi(s) parmi l'acide (poly)(alkyl)(méth)acrylique et ses dérivés, notamment le (poly)(alkyl)(méth)acrylate et ses dérivés, de préférence parmi les copolymères d'acide alkylacrylique / alkylméthacrylique et leurs dérivés, et est (sont) de préférence un copolymère d'acrylate d'éthyle, de méthacrylate de méthyle et à faible teneur en ester d'acide méthacrylique à groupes ammonium quaternaires fourni sous la marque EUDRAGIT RSPO d'Evonik Degussa.

[0129] Lesdits polysaccharides et dérivés sont de préférence choisis parmi les polymères de chitosane, les polymères de chitine, les polymères de cellulose, les polymères d'amidon, les galactomannanes, les alginates, les carraghénanes, les mucopolysaccharides et leurs dérivés, ainsi que le mélange de ceux-ci.

[0130] Dans un mode de réalisation préféré, la (les) couche(s) externe(s) est (sont) dépourvue(s) de cellulose microcristalline.

[0131] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, lesdits polysaccharides et leurs dérivés sont de préférence choisis parmi ceux qui incluent un type d'ose ou plusieurs types d'ose, de préférence plusieurs types d'ose, en particulier au moins une

(des) unité(s) D-Glucose comme ose(s), de préférence des polymères d'amidon, des polymères de cellulose, et leurs dérivés, et le mélange de ceux-ci.

- [0132] Selon un mode de réalisation préféré, la microcapsule contient au moins un polymère hydrophile choisi dans le groupe consistant en l'amidon et ses dérivés, en particulier l'amidon de maïs, la cellulose et ses dérivés, l'homo- et/ou le copolymère de l'acide méthacrylique et/ou de l'ester de l'acide méthacrylique ou le copolymère de l'acide (alkyl)acrylique et/ou de l'acide (alkyl)méthacrylique et leurs dérivés, de préférence leurs sels et leur ester, et en particulier la capsule contient du polyméthacrylate de méthyle.
- [0133] Selon un mode de réalisation préféré, la microcapsule contient au moins un polymère hydrophile choisi dans le groupe consistant en l'amidon et ses dérivés, en particulier l'amidon de maïs.
- [0134] L'amidon utilisable selon la présente invention est généralement issu de matières premières végétales, telles que le riz, le soja, la pomme de terre ou le maïs. L'amidon peut être de l'amidon non modifié ou (par analogie avec la cellulose) de l'amidon modifié. Dans un mode de réalisation préféré, l'amidon n'est pas modifié.
- [0135] Les homo- et/ou co-polymères d'acide méthacrylique et/ou d'ester d'acide méthacrylique préférés sont ceux dans lesquels le copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle a un poids moléculaire de 750 à 850 kDa.
- [0136] Les dérivés de la cellulose incluent, par exemple, les celluloses alcalines, la carboxyméthylcellulose (CMC), les esters et les éthers de cellulose, et aminocelluloses. Dans un mode de réalisation particulier, la cellulose est une carboxyméthylcellulose (CMC).
- [0137] Selon un mode de réalisation préféré, la capsule contient au moins un dérivé de l'amidon, notamment de l'amidon de maïs, du polyméthacrylate de méthyle, un copolymère d'acide (alkyl)acrylique et/ou d'acide (alkyl)méthacrylique et leurs dérivés, de préférence leurs sels et leur ester, et/ou un dérivé de la cellulose.
- [0138] De préférence, la microcapsule contient un (des) polymère(s) non réticulé(s).
- [0139] Le(s) polymère(s) peut (peuvent) être en une ou plusieurs couches.
- [0140] Dans un autre mode de réalisation, le(s) polymère(s) peut (peuvent) se trouver dans le noyau.
- [0141] La microcapsule peut contenir un (des) polymère(s) dans le noyau et/ou dans la (les) couche(s).
- [0142] Dans un mode de réalisation particulier, le(s) polymère(s) se trouve(nt) dans le noyau et dans la (les) couche(s).
- [0143] Dans un mode de réalisation, le noyau contient au moins de l'amidon et/ou un dérivé de la cellulose comme polymère(s). Lorsque l'amidon est contenu dans le noyau, il représente l'ingrédient principal d'un tel noyau, c'est-à-dire que la quantité d'amidon en poids est supérieure à la quantité respective des autres composés du noyau.

- [0144] Le polymère peut représenter de 0,5 à 20 % en poids de la microcapsule, en particulier de 1 à 10 % en poids, de préférence de 2 à 8 % en poids de la microcapsule.
- [0145] Les différentes couches formant le revêtement peuvent être à base de polymères identiques ou différents. Elles seront avantageusement formées à partir du même polymère.
- [0146] En revanche, les couches seront avantageusement de couleur différente.
- [0147] Cette couleur différente peut être obtenue par l'utilisation de différents colorants mais aussi par l'utilisation de concentrations différentes dans au moins un colorant lorsque le colorant sera le même pour deux couches.
- [0148] Dans un mode de réalisation particulier, la couche extérieure contient au moins un colorant.
- [0149] Dans un autre mode de réalisation, la couche extérieure ne contient aucun colorant.
- Colorant(s)**
- [0150] Comme indiqué précédemment, le terme « colorant » inclut tout pigment ou colorant organique ou inorganique dont l'utilisation dans les cosmétiques est approuvée par la CTFA et la FDA et utilisé dans les formulations cosmétiques.
- [0151] Ainsi, le terme « colorant » fait référence aux pigments organiques tels que les teintures synthétiques ou naturelles choisies parmi les colorants FD&C ou D&C bien connus, aux pigments inorganiques tels que les oxydes métalliques, ou aux laques telles que celles à base de carmin de cochenille, de baryum, de strontium, de calcium ou d'aluminium et toute combinaison (mélange) de ceux-ci. Ces colorants sont détaillés ci-après.
- [0152] Dans un mode de réalisation particulier, le colorant peut être soluble ou dispersible dans l'eau.
- [0153] Dans un autre mode de réalisation, le colorant utile selon la présente invention peut être soluble dans l'huile ou dispersible dans l'huile ou avoir une solubilité limitée dans l'eau.
- [0154] Dans des modes de réalisation préférés, le colorant est un pigment inorganique, de manière davantage préférée un oxyde métallique.
- [0155] De manière avantageuse, les colorants des microcapsules multicouches sont des oxydes métalliques primaires choisis parmi les oxydes de fer, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, les oxydes de zirconium, les oxydes de cobalt, les oxydes de cérium, les oxydes de nickel, l'oxyde d'étain ou l'oxyde de zinc, ou des oxydes composites, de manière davantage préférée un oxyde de fer choisi parmi l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer jaune ou l'oxyde de fer noir, ou un mélange de ceux-ci.
- [0156] La (les) couche(s) peut (peuvent) également contenir des laques correspondant à un colorant organique fixé sur un substrat. Cette (ces) laque(s) est (sont) avantageusement choisie(s) parmi les matériaux ci-dessous, et leur(s) mélange(s) :

- [0157] - carmin de cochenille ;
- [0158] - pigments organiques de colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoéliniques, triphénylméthane, fluorane ; Parmi les pigments organiques, on peut citer ceux connus sous les marques suivantes : D&C Blue n° 4, D&C Brown n° 1, D&C Green n° 5, D&C Green n° 6, D&C Orange n° 4, D&C Orange n° 5, D&C Orange n°10, D&C Orange n° 11, D&C Red n° 6, D&C Red n° 7, D&C Red n° 17, D&C Red n°21, D&C Red n° 22, D&C Red n° 27, D&C Red n° 28, D&C Red n° 30, D&C Red n°31, D&C Red n° 33, D&C Red n° 34, D&C Red n° 36, D&C Violet n° 2, D&C Yellow n° 7, D&C Yellow n° 8, D&C Yellow n° 10, D&C Yellow n° 11, FD&C Blue n° 1, FD&C Green n° 3, FD&C Red n° 40, FD&C Yellow n° 5, FD&C Yellow n° 6 ;
- [0159] - les sels insolubles dans l'eau de sodium, potassium, calcium, baryum, aluminium, zirconium, strontium, titane, des colorants acides tels que les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoéliniques, triphénylméthane, fluorane, ces colorants peuvent inclure au moins un groupe acide carboxylique ou sulfonique.
- [0160] Les laques organiques peuvent également être protégées par un support organique tel que la colophane ou le benzoate d'aluminium.
- [0161] Parmi les laques organiques, on peut notamment citer celles connues sous les noms suivants : D&C Red n° 2 Aluminum lake, D&C Red n° 3 Aluminum lake, D&C Red n° 4 Aluminum lake, D&C Red n° 6 Aluminum lake, D&C Red n° 6 Barium lake, D&C Red n° 6 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 6 Strontium lake, D&C Red n° 6 Potassium lake, D&C Red n° 6 Sodium lake, D&C Red n° 7 Aluminum lake, D&C Red n° 7 Barium lake, D&C Red n° 7 Calcium lake, D&C Red n° 7 Calcium/Strontium lake, D&C Red n° 7 Zirconium lake, D&C Red n° 8 Sodium lake, D&C Red n° 9 Aluminum lake, D&C Red n° 9 Barium lake, D&C Red n° 9 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 9 Zirconium lake, D&C Red n° 10 Sodium lake, D&C Red n° 19 Aluminum lake, D&C Red n° 19 Barium lake, D&C Red n° 19 Zirconium lake, D&C Red n° 21 Aluminum lake, D&C Red n° 21 Zirconium lake, D&C Red n° 22 Aluminum lake, D&C Red n° 27 Aluminum lake, D&C Red n° 27 Aluminum/Titanium/Zirconium lake, D&C Red n° 27 Barium lake, D&C Red n° 27 Calcium lake, D&C Red n° 27 Zirconium lake, D&C Red n° 28 Aluminum lake, D&C Red n° 28 Sodium lake D&C Red n° 30 lake, D&C Red n° 31 Calcium lake, D&C Red n° 33 Aluminum lake, D&C Red n° 34 Calcium lake, D&C Red n° 36 lake, D&C Red n° 40 Aluminum lake, D&C Blue n° 1 Aluminum lake, D&C Green n° 3 Aluminum lake, D&C Orange n° 4 Aluminum lake, D&C Orange n° 5 Aluminum lake, D&C Orange n° 5 Zirconium lake, D&C Orange n° 10 Aluminum lake, D&C Orange n° 17 Barium lake, D&C Yellow n° 5 Aluminum lake, D&C Yellow n° 5 Zirconium lake, D&C

Yellow n° 6 Aluminum lake, D&C Yellow n° 7 Zirconium lake, D&C Yellow n° 10 Aluminum lake, FD&C Blue n° 1 Aluminum lake, FD&C Red n° 4 Aluminum lake, FD&C Red n° 40 Aluminum lake, FD&C Yellow n° 5 Aluminum lake, FD&C Yellow n° 6 Aluminum lake.

- [0162] Les substances chimiques correspondant à chacun de ces colorants organiques précédemment cités sont mentionnées dans l'ouvrage intitulé « International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook », édition de 1997, pages 371 à 386 et 524 à 528, publié par « The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association », dont le contenu est incorporé en référence dans la présente spécification.
- [0163] Selon un mode de réalisation préféré, la (les) laque(s) est (sont) choisie(s) parmi le carmin de cochenille et les sels insolubles dans l'eau de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'aluminium, de zirconium, de strontium, de titane, de colorants acides tels que les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoléiniques, triphénylméthane, fluorane, étant entendu que ces colorants peuvent inclure au moins un groupe acide carboxylique ou sulfonique, et leur mélange.
- [0164] Selon un mode de réalisation préféré, la (les) laque(s) est/sont choisie(s) parmi le carmin de cochenille et les sels insolubles dans l'eau de sodium, de calcium, d'aluminium, et leur mélange.
- [0165] En tant que laque contenant du carmin, nous pouvons citer les références commerciales : CARMIN COVALAC W 3508, CLOISONNE RED 424C et CHROMALITE MAGENTA CL4505.
- [0166] Les sels d'aluminium insolubles dans l'eau sont de préférence choisis parmi FDC Yellow N°5 aluminum lake, le FDC Blue N°1 aluminum lake, le FDC Red N°40 aluminum lake, le FDC Red N°30 aluminum lake, le FDC Green N°5 aluminum lake, et leurs mélanges. Comme composé incorporant cette laque inorganique, on peut notamment citer les références commerciales : INTENZA FIREFLY C91-1211, INTENZA AZURE ALLURE C91-1251, INTENZA THINK PINK C91-1236
- [0167] Les sels de calcium insolubles dans l'eau sont de préférence sélectionnés parmi Red N°7 calcium lake. Comme composé incorporant cette laque inorganique, on peut notamment citer les références commerciales : INTENZA MAGENTITUDE C91-1234, INTENZA HAUTE PINK C91-1232, INTENZA RAZZLED ROSE C91-1231, INTENZA AMETHYST FORCE C91-7231, INTENZA PLUSH PLUM C91-7441, INTENZA ELECTRIC CORAL C91-1233, FLORASOMES-JOJOBA-SMS-10 % CELLINI RED-NATURAL et leur mélange.
- [0168] Les sels de sodium insolubles dans l'eau sont de préférence choisis parmi Red N°6 sodium lake et Red N°28 sodium lake, et leur mélange. Comme composé incorporant cette laque inorganique, on peut notamment citer les références commerciales :

INTENZA MANGO TANGO C91-1221 et INTENZA NITRO PINK C91-1235.

[0169] Dans des modes de réalisation préférés, le colorant est un colorant inorganique.

[0170] Dans un mode de réalisation préféré, le colorant est un oxyde métallique. Cet oxyde métallique est de préférence choisi parmi les oxydes de fer, les oxydes de titane et des mélanges de ceux-ci.

[0171] Les compositions changeant de couleur de l'invention peuvent comprendre un mélange de deux colorants ou davantage, soit encapsulés individuellement dans des microcapsules et/soit un ou plusieurs mélanges de colorants encapsulés dans les microcapsules multicouches.

[0172] Conformément à ce mode de réalisation spécifique, chaque couche de la microcapsule peut contenir au moins un colorant spécifique ou un mélange spécifique de colorant(s).

[0173] Conformément à ce mode de réalisation spécifique, la composition changeant de couleur de l'invention comprend deux microcapsules de l'invention ou davantage ayant des couleurs différentes.

[0174] Un homme du métier sait comment choisir les colorants et les combinaisons de colorants pour produire un effet de couleur ou un changement de couleur souhaité.

[0175] Comme indiqué précédemment, les microcapsules de l'invention contiennent de préférence au moins du dioxyde de titane et/ou des oxydes de fer dans leur revêtement, de préférence au moins du dioxyde de titane.

[0176] Dans un mode de réalisation préféré, les microcapsules de l'invention contiennent de préférence au moins du dioxyde de titane et des oxydes de fer dans leur revêtement.

[0177] Selon un mode de réalisation spécifique, la couche extérieure desdites microcapsules contient du dioxyde de titane et, de manière davantage préférée, uniquement du colorant.

[0178] Selon un mode de réalisation spécifique, la composition selon l'invention est une composition sans couleur, « non colorée » ou « incolore », c'est-à-dire une composition transparente ou blanche.

[0179] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon la présente invention comprend des microcapsules non colorées, c'est-à-dire que la couche extérieure est blanche ou transparente, et lorsque la couche extérieure est transparente, la couche intérieure visible est blanche. Aux fins de la présente invention, le terme « composition transparente » signifie une composition qui transmet au moins 40 % de la lumière à une longueur d'onde de 750 nm sans la diffuser, c'est-à-dire une composition dans laquelle l'angle de diffusion de la lumière est inférieur à 5° et, mieux encore, est d'environ 0°.

[0180] La composition transparente peut transmettre au moins 50 %, en particulier au moins 60 % et en particulier au moins 70 % de la lumière à une longueur d'onde de 750 nm.

- [0181] La mesure de la transmission est effectuée avec un spectrophotomètre UV-visible Cary 300 Scan de la société Varian, selon le protocole suivant :
- [0182] - la composition est versée dans une cuve de spectrophotomètre à côtés carrés d'une longueur de 10 mm ;
- [0183] - l'échantillon de la composition est ensuite maintenu dans une chambre thermostatée à 20°C pendant 24 heures ;
- [0184] - la lumière transmise à travers l'échantillon de la composition est ensuite mesurée sur le spectrophotomètre par balayage de longueurs d'onde allant de 700 nm à 800 nm, la mesure étant effectuée en mode transmission ;
- [0185] - le pourcentage de lumière transmise à travers l'échantillon de la composition à une longueur d'onde de 750 nm est ensuite déterminé.
- [0186] Les compositions transparentes, lorsqu'elles sont placées à 0,01 m devant une ligne noire de 2 mm de diamètre tracée sur une feuille de papier blanc, permettent de voir cette ligne ; en revanche, une composition opaque, c'est-à-dire non transparente, ne permet pas de voir la ligne.
- [0187] Selon un mode de réalisation spécifique, la couche extérieure desdites microcapsules contient des pigments organiques ou des oxydes de fer.
- [0188] Les colorants sont présents en quantités allant de 20 à 90 % en poids, de préférence de 30 à 80 % en poids, de manière davantage préférée de 50 à 75 % en poids par rapport au poids total de la microcapsule.
- [0189] Dans un mode de réalisation particulier, les microcapsules contiennent des oxydes métalliques choisis parmi les oxydes de fer, les oxydes de titane et des mélanges de ceux-ci, présents dans une plage de 20 à 90 % en poids, de préférence de 30 à 85 % en poids, de manière davantage préférée de 50 à 85 % en poids par rapport au poids total de la microcapsule.
- [0190] En particulier, l'oxyde de titane peut être présent en une quantité allant de 28 % à 80 % en poids, de préférence de 30 % à 75 % en poids, et de manière davantage préférée de 30 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la microcapsule.
- [0191] Dans un mode de réalisation particulier, la microcapsule selon l'invention comprend du dioxyde de titane en une quantité de 50 % à 80 %, en particulier de 55 % à 70 %, et plus particulièrement de 55 % à 65 % en poids, par rapport au poids total de la microcapsule.
- [0192] En particulier, les oxydes de fer peuvent être présents dans une proportion de 5 à 75 % en poids, de préférence de 8 à 65 % en poids par rapport au poids total de la microcapsule. Dans un mode de réalisation particulier, les oxydes de fer sont présents en une quantité supérieure à 15 % en poids, de préférence supérieure à 30 % en poids, et en particulier de 40 à 65 % en poids par rapport au poids total de la microcapsule.
- [0193] Dans un mode de réalisation préféré, dans au moins une couche, et de préférence

dans chaque couche, les colorants sont les principaux ingrédients, c'est-à-dire qu'ils représentent au moins 40 % en poids de la (des) couche(s), de préférence au moins 75 % en poids de la (des) couche(s), de manière davantage préférée au moins 95 % en poids de la (des) couche(s).

[0194] Dans un mode de réalisation préféré, l'épaisseur moyenne de la couche de dioxyde de titane va de 5  $\mu\text{m}$  à 150  $\mu\text{m}$ .

### **Matériau à base de lipides**

[0195] La (les) couche(s) interne(s) et/ou externe(s) peut (peuvent) également inclure avantageusement au moins un matériau à base de lipides.

[0196] Selon un mode de réalisation particulier de cette invention, un tel matériau à base de lipides peut avoir des propriétés amphiphiles, c'est-à-dire avoir une partie apolaire et une partie polaire.

[0197] Un tel matériau à base de lipides peut inclure au moins une ou plusieurs chaînes d'acides gras en  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{22}$  tels que ceux choisis parmi l'acide stéarique, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, etc. et des mélanges de ceux-ci. De préférence, ces chaînes d'acides gras sont hydrogénées. Finalement, ces chaînes d'acides gras peuvent constituer la partie apolaire d'un matériau à base de lipides.

[0198] Ce matériau à base de lipides est de préférence choisi parmi les phospholipides. Ces phospholipides sont choisis de préférence parmi les phosphoacylglycérols, de manière davantage préférée parmi les lécithines, et sont en particulier des lécithines hydrogénées.

[0199] Le matériau à base de lipides peut représenter de 0,05 à 5 % en poids de la microcapsule, en particulier de 0,1 à 1 % en poids de la microcapsule.

[0200] En combinant dans la microcapsule trois composés ou davantage (par exemple : alcools de sucre, polymères, matériau à base de lipides) de dureté et/ou de solubilité dans l'eau différentes, il est possible d'ajuster le temps nécessaire à la dégradation des microcapsules encapsulées dans le colorant sur la peau, de sorte qu'en variant le procédé ou l'intensité d'application sur la peau, il est possible d'ajuster la coloration ou le motif de gradation préféré.

[0201] Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, le revêtement multicouche contient au moins de l'amidon comme polymère et au moins un matériau à base de lipides, de préférence de la lécithine.

[0202] Selon un mode de réalisation avantageux, les microcapsules selon l'invention incluent au moins un monosaccharide ou son dérivé et au moins un polysaccharide ou ses dérivés.

[0203] Selon un mode de réalisation préféré, les microcapsules incluent un noyau comprenant un dérivé de monosaccharide et un enrobage comprenant un poly-

saccharide (ou son dérivé) incluant un type d'ose ou plusieurs types d'ose, de préférence plusieurs types d'ose.

- [0204] Selon un mode de réalisation davantage préféré, les microcapsules incluent un noyau comprenant un monosaccharide-polyol, de préférence choisi parmi le mannitol, l'érythritol, le xylitol, le sorbitol, et un enrobage comprenant un polysaccharide (ou son dérivé) incluant comme ose(s) au moins une ou plusieurs unités de D-Glucose.
- [0205] Selon un mode de réalisation préféré, les microcapsules incluent trois colorants ou davantage dans différentes couches.
- [0206] Selon un mode de réalisation préféré, les microcapsules incluent en outre un matériau à base de lipides choisi parmi les phospholipides, avantageusement sélectionnés parmi le phosphoacylglycérol et en particulier parmi les lécithines.
- [0207] Dans un mode de réalisation particulier, la microcapsule contient du mannitol, un polymère d'amidon et un matériau à base de lipides.
- [0208] En se référant à la [Fig.1][Fig.1], selon un mode de réalisation préféré, la présente invention fournit avantageusement une microcapsule à couleur changeante ayant une plage de taille allant de 10  $\mu\text{m}$  à 800  $\mu\text{m}$ , de préférence de 50  $\mu\text{m}$  à 600  $\mu\text{m}$  et de manière davantage préférée de 60  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$  de diamètre de la microcapsule, comprenant :
- [0209] i) un noyau (A), ayant de préférence une taille allant de 500 nm à 150  $\mu\text{m}$  de diamètre, qui ne contient de préférence aucun colorant, et comprenant au moins un noyau organique choisi de préférence parmi au moins un alcool de sucre, de préférence un monosaccharide-polyol avantageusement choisi parmi le mannitol, l'érythritol, le xylitol, le sorbitol et un mélange de ceux-ci ;
- [0210] ii) une première couche (B) entourant ledit noyau comprenant :
- [0211] - au moins un colorant, de préférence un (des) oxyde(s) de fer, et
- [0212] - un liant choisi parmi au moins un polymère, au moins un matériau à base de lipides, et leur mélange, de préférence leur mélange ;
- [0213] iii) une seconde couche (C) entourant ladite première couche (B), de préférence d'une épaisseur de 5 à 500  $\mu\text{m}$ , comprenant :
- [0214] - des particules de dioxyde de titane, et
- [0215] - un liant choisi parmi au moins un polymère, au moins un matériau à base de lipides, et leur mélange, de préférence leur mélange ;
- [0216] iv) éventuellement une troisième couche (D) entourant ladite deuxième couche (C) comprenant :
- [0217] - au moins un colorant, et
- [0218] - un liant choisi parmi au moins un polymère, au moins un matériau à base de lipides, et leur mélange, de préférence leur mélange ;
- [0219] v) éventuellement une quatrième couche (E) entourant ladite troisième couche (D), le

cas échéant, ou entourant ladite deuxième couche (C) comprenant

[0220] - au moins un polymère formant une paroi choisi de préférence parmi les polysaccharides tels que les dérivés de la cellulose, en particulier l'éther et l'ester de cellulose, parmi l'acide (poly)(alkyl)(méth)acrylique et ses dérivés, notamment le (poly)(alkyl)(méth)acrylate et ses dérivés, et de préférence parmi les copolymères d'acide alkylacrylique / alkylméthacrylique et leurs dérivés.

[0221] Dans un mode de réalisation préféré, le polymère est un polymère hydrophile choisi dans le groupe consistant en l'amidon et ses dérivés, en particulier l'amidon de maïs.

[0222] À titre d'exemples de microcapsules disponibles dans le commerce à utiliser dans la composition de l'invention, on peut citer les microcapsules suivantes produites par Korea Particle Technology KPT sous les noms commerciaux :

[0223] - Magic50-BW0105, Magic50-BW0105-00, Magic50-BW0105-01, Magic50-BW0105-03, Magic50-BP905, Magic30-BW0105 de KPT : microcapsules sphériques gris cendre contenant du mannitol, de l'oxyde de fer rouge, de l'oxyde de fer jaune, de l'oxyde de fer noir, de la lécithine hydrogénée, du dioxyde de titane, de l'amidon de Zea mays (maïs), ayant une granulométrie de 60 à 200 mesh.

[0224] Les microcapsules convenables pour la présente invention sont stables dans les compositions selon la présente invention, de préférence à des températures élevées, par exemple supérieures ou égales à 40°C, par exemple pendant un mois, mieux deux mois et encore mieux trois mois dans un four à 45°C ou pendant 15 jours dans un four à 60°C.

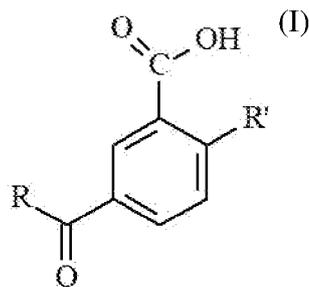
[0225] Dans un mode de réalisation préféré, les microcapsules selon la présente invention présentent une cinétique de ramollissement appropriée, permettant de fournir non seulement des microcapsules esthétiques mais aussi des compositions globalement esthétiques.

[0226] En particulier, la composition peut conduire à différentes nuances ou gradations de couleurs selon l'intensité du frottement. Les compositions peuvent avantageusement présenter une chromaticité élevée C\* telle que mesurée dans le système CIE Lab 1976.

### COMPOSÉ D'ACIDE SALICYLIQUE ET DÉRIVÉS

[0227] La composition de l'invention comprend un composé d'acide salicylique, avantageusement choisi parmi l'acide salicylique et les composés de formule (I) ci-dessous :

[0228]



- [0229] dans laquelle :
- [0230] - le radical R désigne une chaîne aliphatique saturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, contenant de 2 à 22 atomes de carbone ; une chaîne insaturée contenant de 2 à 22 atomes de carbone comportant une ou plusieurs doubles liaisons éventuellement conjuguées ; un noyau aromatique lié au radical carbonyle directement ou par l'intermédiaire de chaînes aliphatiques saturées ou insaturées contenant de 2 à 7 atomes de carbone ; lesdits groupes pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants, identiques ou différents, choisis parmi (a) les atomes d'halogène, (b) le groupe trifluorométhyle, (c) les groupes hydroxyles sous forme libre ou estérifiés par un acide contenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou (d) une fonction carboxyle sous forme libre ou estérifiée par un alcool inférieur contenant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- [0231] - R' est un groupe hydroxyle ;
- [0232] - ainsi que les sels de ceux-ci dérivés d'une base inorganique ou organique.
- [0233] De préférence, le radical R désigne une chaîne aliphatique saturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, contenant de 3 à 11 atomes de carbone ; une chaîne insaturée contenant de 3 à 17 atomes de carbone et comportant une ou plusieurs doubles liaisons conjuguées ou non ; lesdites chaînes hydrocarbonées pouvant être substituées par un ou plusieurs substituants, identiques ou différents, choisis parmi (a) les atomes d'halogène, (b) le groupement trifluorométhyle, (c) les groupements hydroxyles sous forme libre ou estérifiés par un acide contenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou (d) une fonction carboxyle sous forme libre ou estérifiée par un alcool inférieur contenant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- [0234] - ainsi que les sels de ceux-ci obtenus par salification avec une base inorganique ou organique.
- [0235] Les composés qui sont plus particulièrement préférés sont ceux dans lesquels le radical R est un groupe alkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>.
- [0236] Parmi les composés de formule (I) particulièrement préférés, on peut citer :
- [0237] acide 5-n-octanoylsalicylique (ou acide capryloylsalicylique) ; acide 5-n-décanoylsalicylique ; acide 5-n-dodécanoyl-salicylique ; acide 5-n-heptyloxysalicylique, et les sels correspondants de ceux-ci.
- [0238] Le composé d'acide salicylique est avantageusement choisi parmi l'acide salicylique et l'acide 5-n-octanoylsalicylique.
- [0239] Les sels des composés de formule (I) peuvent être obtenus par salification avec une base inorganique ou organique. À titre d'exemple de base inorganique, on peut citer les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par exemple l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, ou l'ammoniaque aqueux.
- [0240] Parmi les bases organiques, on peut citer les amines et les alcanolamines. Les sels quaternaires, par exemple ceux décrits dans le brevet FR 2 607 498, sont particu-

lièrement avantageux.

[0241] Les composés de formule (I) qui peuvent être utilisés selon l'invention sont décrits dans les brevets US 6 159 479 et US 5 558 871, FR 2 581 542, FR 2 607 498, US 4 767 750, EP 378 936, US 5 267 407, US 5 667 789, US 5 580 549 et EP-A-570 230.

[0242] Le composé d'acide salicylique tel que décrit précédemment peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 10 % en poids, de préférence de 0,15 % à 5 % en poids et préférentiellement de 0,20 % à 3 % en poids, et le plus préférentiellement de 0,25 % à 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

### **AGENT GÉLIFIANT HYDROPHILE**

[0243] Pour l'obtention de la composition selon l'invention sous forme de gel aqueux, on utilise au moins un agent gélifiant hydrophile choisi parmi les agents gélifiants polymères synthétiques, les agents gélifiants polymères naturels ou d'origine naturelle, les silicates mixtes et les silices fumées, et des mélanges de ceux-ci, dans un support liquide aqueux. Ledit agent gélifiant hydrophile est présent en quantité suffisante pour conférer à la composition la viscosité souhaitée, qui est évidemment fonction de l'utilisation envisagée.

[0244] De préférence, la viscosité du gel selon l'invention est supérieure ou égale à 20UD (Mobile 3) par Rheomat à 25°C. La viscosité est généralement mesurée à 25° avec un viscosimètre RHEOMAT RM 180 avec Mobile 3 adapté à la viscosité du produit à essayer (le mobile est choisi pour avoir une mesure entre 10 et 150 pour l'unité d'écart UD), la mesure étant faite après 10mn de rotation du mobile à l'intérieur de la composition, avec un cisaillement de 200s<sup>-1</sup>. Les valeurs UD peuvent ensuite être converties en Poises (1 Poise= 0,1 Pa.s) à l'aide d'une table de correspondance.

[0245] Aux fins de la présente invention, le terme « agent gélifiant hydrophile » désigne un composé capable de gélifier la phase aqueuse des compositions selon l'invention.

[0246] L'agent gélifiant est hydrophile et est donc, à cet égard, présent dans la phase aqueuse de la composition. L'agent gélifiant peut être soluble dans l'eau ou dispersible dans l'eau.

[0247] En particulier, une composition selon l'invention comprend de 0,001 % à 20 %, de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids, de manière davantage préférée de 0,5 % à 2,5 % en poids, et mieux encore de 1 % à 2 % en poids d'agent(s) gélifiant(s) hydrophile(s), par rapport au poids total de la composition.

[0248] L'agent gélifiant hydrophile est choisi parmi les agents gélifiants polymères synthétiques, les agents gélifiants polymères naturels ou d'origine naturelle, les silicates mixtes et les silices fumées, et des mélanges de ceux-ci.

[0249] De préférence, l'agent gélifiant hydrophile est choisi parmi les agents gélifiants polymériques naturels ou d'origine naturelle et les agents gélifiants polymériques syn-

thétiques, et des mélanges de ceux-ci.

[0250] **I. Agents gélifiants polymériques naturels ou d'origine naturelle**

[0251] Les agents gélifiants hydrophiles polymériques convenant à l'invention peuvent être naturels ou d'origine naturelle. Aux fins de l'invention, le terme « d'origine naturelle » est destiné à désigner les agents gélifiants polymériques obtenus par modification d'agents gélifiants polymériques naturels.

[0252] Ces agents gélifiants peuvent être particuliers ou non particuliers.

[0253] Plus précisément, ces agents gélifiants entrent dans la catégorie des polysaccharides.

[0254] En général, les polysaccharides peuvent être divisés en plusieurs catégories.

[0255] Ainsi, les polysaccharides qui conviennent à l'invention peuvent être des homopolysaccharides tels que les fructanes, les glucanes, les galactanes et les mannanes ou des hétéropolysaccharides tels que l'hémicellulose. De même, il peut s'agir de polysaccharides linéaires comme le pullulane ou de polysaccharides ramifiés comme la gomme arabique et l'amylopectine, ou encore de polysaccharides mixtes comme l'amidon. Plus particulièrement, les polysaccharides convenant à l'invention peuvent être distingués selon qu'ils sont amylicés ou non.

**I.A. Polysaccharides amylicés**

[0256] En tant que représentants de cette catégorie, on peut citer plus particulièrement les amidons natifs, les amidons modifiés et les amidons particuliers.

**Amidons natifs**

[0257] Les amidons qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont plus particulièrement des macromolécules sous forme de polymères constitués de fractions élémentaires qui sont des unités d'anhydroglucose (dextrose), liées par des liaisons  $\alpha(1,4)$  de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Le nombre de ces fractions et leur assemblage permettent de distinguer l'amylose, molécule formée d'environ 600 à 1 000 molécules de glucose liées linéairement, et l'amylopectine, polymère ramifié environ tous les 25 résidus de glucose (liaison  $\alpha(1,6)$ ). La chaîne totale peut inclure entre 10 000 et 100 000 résidus de glucose. L'amidon est décrit en particulier dans Kirk-Othmer's Encyclopaedia of Chemical Technology, 3<sup>e</sup> édition, volume 21, pages 492 à 507, Wiley Interscience, 1983.

[0258] Les proportions relatives de l'amylose et de l'amylopectine, ainsi que leur degré de polymérisation, varient en fonction de l'origine botanique des amidons. L'origine botanique des molécules d'amidon utilisées dans la présente invention peut être des céréales ou des tubercules. Ainsi, les amidons sont choisis, par exemple, parmi l'amidon de maïs, l'amidon de riz, l'amidon de manioc, l'amidon de tapioca, l'amidon d'orge, l'amidon de pomme de terre, l'amidon de blé, l'amidon de sorgho et l'amidon de pois.

[0259] Les amidons natifs sont représentés, par exemple, par les produits vendus sous les noms C\*Amilogel™, Cargill Gel™, C\* Gel™, Cargill Gum™, DryGel™ et C\*Pharm Gel™ par la société Cargill, sous le nom Corn Starch par la société Roquette, et sous le nom Tapioca Pure par la société National Starch.

### **Amidons modifiés**

[0260] Les amidons modifiés 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.

[0261] Selon l'invention, il est également possible d'utiliser des amidons amphotères, ces amidons amphotères contenant un ou plusieurs groupes anioniques et un ou plusieurs groupes cationiques. Les groupes anioniques et cationiques peuvent être liés au même site réactif de la molécule d'amidon ou à différents sites réactifs ; ils sont de préférence liés au même site réactif. Les groupes anioniques peuvent être de type carboxylique, phosphate ou sulfate, de préférence carboxylique. Les groupes cationiques peuvent être de type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Les amidons amphotères sont notamment choisis parmi les composés décrits dans les brevets US 5 455 340 et US 4 017 460.

[0262] Les molécules d'amidon peuvent être dérivées de n'importe quelle source végétale d'amidon, notamment le maïs, la pomme de terre, l'avoine, le riz, le tapioca, le sorgho, l'orge ou le blé. Il est également possible d'utiliser les hydrolysats des amidons mentionnés ci-dessus.

[0263] Les amidons modifiés sont représentés, par exemple, par les produits vendus sous les noms C\*Tex-Instant (adipate prégélatinisé), C\*StabiTex-Instant (phosphate prégélatinisé), C\*PolarTex-Instant (hydroxypropyle prégélatinisé), C\*Set (hydrolyse acide, oxydation), C\*size (oxydation), C\*BatterCrisp (oxydation), C\*DrySet (dextrinisation), C\*Tex™ (adipate de diamidon acétylique), C\*PolarTex™ (hydroxypropyl-phosphate de diamidon), C\* StabiTex™ (phosphate de diamidon), acétyl-phosphate de diamidon) par la société Cargill, par des phosphates de diamidon ou des composés riches en phosphate de diamidon tels que le produit vendu sous les références Prejel VA-70-T AGGL (hydroxypropyl-phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou Prejel TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou Prejel 200 (acétyl-phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) par la société Avebe ou Structure Zea de National Starch (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).

### **Amidons particuliers**

[0264] Les amidons particuliers qui peuvent être mentionnés en particulier incluent

[0265] - les amidons greffés avec un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère) et

- surtout avec du polyacrylate de sodium, par exemple ceux vendus sous les noms Sanfresh ST100MC par la société Sanyo Chemical Industries ou Makimousse 25, Makimousse 12 par la société Daito Kasei (nom INCI : Sodium polyacrylate starch),
- [0266] - les amidons hydrolysés greffés avec un polymère acrylique (homopolymère ou copolymère) et notamment un copolymère d'acryloacrylamide/acrylate de sodium, par exemple ceux vendus sous les noms Water Lock A-240, A-180, B-204, D-223, A-100, C-200 et D-223 par la société Grain Processing (nom INCI : Starch/acrylamide/sodium acrylate copolymer) ;
- [0267] - les polymères à base d'amidon, de gomme et de dérivé de cellulose, comme le produit contenant de l'amidon et de la carboxyméthylcellulose sodique, par exemple le produit vendu sous le nom de Lysorb 220 par la société Lysac.
- [0268] On peut également citer les amidons carboxyalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, également dénommés ci-après « amidon carboxyalkyle », obtenus par greffage de groupes carboxyalkyles sur une ou plusieurs fonctions alcooliques de l'amidon, notamment par réaction de l'amidon et du monochloroacétate de sodium en milieu alcalin. Les amidons carboxyalkylés sont avantageusement utilisés sous forme de sels et notamment de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que Na, K, Li, NH<sub>4</sub>, ou de sels d'un ammonium quaternaire ou d'une amine organique telle que la monoéthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine. Les amidons carboxyalkyles utilisés dans l'invention peuvent être choisis parmi les amidons carboxyalkyles de pomme de terre, tels que les sels de sodium de l'amidon carboxyalkyle, en particulier un sel de sodium de l'amidon carboxyméthyle de pomme de terre, vendu notamment sous le nom de Primojel® par la société DMV International ou Glycolys® et Glycolys® LV par la société Roquette.

### **I.B. Polysaccharides non amylacés**

- [0269] Selon une variante d'un mode de réalisation, l'agent gélifiant hydrophile est non amylacé.
- [0270] En général, les polysaccharides non amylacés peuvent être choisis parmi les polysaccharides produits par des micro-organismes, les polysaccharides isolés des algues et les polysaccharides de plantes supérieures, tels que les polysaccharides homogènes, en particulier les celluloses et des dérivés de celles-ci ou les fructosanes, les polysaccharides hétérogènes tels que les gommés arabiques, les galactomannanes, les glucomannanes et les pectines, et des dérivés de ceux-ci, ainsi que des mélanges de ceux-ci.
- [0271] En particulier, les polysaccharides peuvent être choisis parmi les fructosanes, gellanes, glucanes, amylose, amylopectine, glycogène, pullulane, dextranes, celluloses et des dérivés de ceux-ci, notamment les méthylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, éthylhydroxyéthylcelluloses et carboxyméthylcelluloses, mannanes, xylanes, lignines, arabanes, galactanes, galacturonanes, composés à base d'alginate, chitine, chitosanes,

glucuronoxylanes, arabinoxylanes, xyloglucanes, glucomannanes, acides pectiques et pectines, arabinogalactanes, carraghénanes, géloses, glycosaminoglucanes, gomme arabique, gomme adragante, gomme ghatti, gomme de karaya, gomme de caroube, galactomannanes tels que les gommes de guar et des dérivés de celles-ci non ioniques, en particulier l'hydroxypropylguar, et des dérivés de celui-ci ioniques, les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, en particulier les gommes de scléroglycane ou de xanthane, les mucopolysaccharides, en particulier les sulfates de chondroïtine, et des mélanges de ceux-ci.

[0272] Ces polysaccharides peuvent être modifiés chimiquement, notamment par des groupes urée ou uréthane ou par une réaction d'hydrolyse, d'oxydation, d'estérification, d'éthérisation, de sulfatation, de phosphatation, d'amination, d'amidation ou d'alkylation, ou par plusieurs de ces modifications. Les dérivés obtenus peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques.

[0273] Les polysaccharides peuvent être avantageusement choisis parmi les carraghénanes, en particulier la carraghénane kappa, la gomme gellane, l'agar-agar, la gomme xanthane, les composés à base d'alginate, en particulier l'alginate de sodium, la gomme de scléroglycane, la gomme de guar, l'inuline et le pullulane, et des mélanges de ceux-ci.

[0274] En général, les composés de ce type qui peuvent être utilisés dans la présente invention sont choisis parmi ceux décrits notamment Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, troisième édition, 1982, volume 3, pages 896 à 900, et volume 15, pages 439 à 458, dans Polymers in Nature par E.A. MacGregor et C.T. Greenwood, publié par John Wiley & Sons, chapitre 6, pages 240 à 328, 1980, dans le livre de Robert L. Davidson intitulé Handbook of Water-Soluble Gums and Resins publié par McGraw Hill Book Company (1980) et dans Industrial Gums - Polysaccharides and their Derivatives, édité par Roy L. Whistler, deuxième édition, publié par Academic Press Inc.

[0275] Plus précisément, ces polysaccharides convenant à l'invention peuvent être distingués selon qu'ils sont dérivés de micro-organismes, d'algues ou de plantes supérieures.

### **Polysaccharides produits par des microorganismes**

#### **Xanthane**

[0276] Le xanthane est un hétéropolysaccharide produit à l'échelle industrielle par la fermentation aérobie de la bactérie *Xanthomonas campestris*. Les gommes de xanthane sont représentées, par exemple, par les produits vendus sous les noms de Rhodicare par la société Rhodia Chimie, sous le nom Satiaxane™ par la société Cargill Texturizing Solutions (pour les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques), sous le

nom Novaxan™ par la société ADM, et sous les noms Kelzan® et Keltrol® par la société CP-Kelco.

### **Pullulane**

[0277] Le pullulane est un polysaccharide constitué d'unités de maltotriose, connu sous le nom de  $\alpha(1,4)$ - $\alpha(1,6)$ -glucane. Le pullulane est produit, par exemple, sous la référence Pullulan PF 20 par le groupe Hayashibara au Japon.

### **Dextrane et sulfate de dextrane**

[0278] Le dextrane est un polysaccharide neutre ne portant aucun groupe chargé, biologiquement inerte, préparé par fermentation de sucre de betterave contenant uniquement des groupes hydroxyles. Le dextrane est représenté, par exemple, par les produits vendus sous le nom de Dextran ou de Dextran T par la société Pharmacosmos, ou sous le nom de Dextran 40 Powder ou de Dextran 70 Powder par la société Meito Sangyo Co. Le sulfate de dextrane est vendu par la société PK Chemical A/S sous le nom de Dextran sulfate.

### **Succinoglycane**

[0279] Le succinoglycane est un polymère extracellulaire de haut poids moléculaire produit par fermentation bactérienne, constitué d'unités répétitives d'octasaccharides (répétition 8 sucres). Les succinoglycanes sont vendues, par exemple, sous le nom de Rheozan par la société Rhodia.

### **Scléroglycane**

[0280] Le scléroglycane est un homopolysaccharide ramifié non ionique composé d'unités  $\beta$ -D-glucane. Le scléroglycane est vendu, par exemple, sous le nom d'Amigel par la société Alban Müller, ou sous le nom Actigum™ CS par la société Cargill.

### **Gomme gellane**

[0281] La gomme gellane est un hétéropolyoside linéaire anionique à base d'unités oligosidiques composées de 4 saccharides (tétra-oside). Elle est vendue, par exemple, sous le nom de Kelcogel CG LA par la société CP Kelco.

### **Polysaccharides isolés des algues**

#### **Galactanes**

[0282] Le polysaccharide utilisé dans l'invention peut être un galactane choisi spécialement parmi l'agar et les carraghénanes. Les carraghénanes sont des polysaccharides anioniques constituant les parois cellulaires de diverses algues rouges (Rhodophycées) et sont composés de deux unités D-galactopyranose reliées alternativement par des liaisons  $\alpha(1,3)$  et  $\beta(1,4)$ . En fonction du nombre et de la position des groupes sulfate-ester sur le disaccharide répétitif de la molécule, on distingue plusieurs types de carraghénanes, à savoir : les kappa-carraghénanes, qui portent un groupe sulfate-ester, les iota-carraghénanes, qui portent deux groupes sulfate-ester, et les lambda-car-

raghénanes, qui portent trois groupes sulfate-ester. Les carraghénanes sont notamment vendus par la société SEPPIC sous le nom de Solagum<sup>®</sup>, par la société Gelymar sous les noms de Carragel<sup>®</sup>, Carralact<sup>®</sup> et Carrasol<sup>®</sup>, par la société Cargill, sous les noms Satiagel<sup>™</sup> et Satiagum<sup>™</sup>, et par la société CP-Kelco sous les noms de Genulacta<sup>®</sup>, Genugel<sup>®</sup> et Genuvisco<sup>®</sup>.

- [0283] Les galactanes de type agar sont des polysaccharides de galactose contenus dans la paroi cellulaire de certaines de ces espèces d'algues rouges (rhodophycées), et sont formés d'un groupe de polymères dont le squelette de base est un  $\beta(1,3)$  D-galactopyranose et une chaîne  $\alpha(1,4)$  L 3-6 anhydrogalactose, ces unités se répétant régulièrement et alternativement. L'agar est produit, par exemple, par le groupe B&V Agar Producers sous les noms Gold Agar, Agarite et Grand Agar par la société Hispanagar, et sous les noms Agar-Agar, QSA (Quick Soluble Agar), et Puragar par la société Setexam.

### **Furcellarane**

- [0284] Le furcellarane est obtenu commercialement à partir de l'algue rouge *Furcellaria fastigiata*. Le furcellarane est produit, par exemple, par la société Est-Agar.

### **Composé à base d'alginate**

- [0285] Aux fins de l'invention, le terme « composé à base d'alginate » désigne l'acide alginique, les dérivés de l'acide alginique et les sels de l'acide alginique (alginates) ou desdits dérivés. De préférence, le composé à base d'alginate est soluble dans l'eau. Selon un mode de réalisation préféré, le composé à base d'alginate est l'acide alginique et/ou un sel de celui-ci, et de préférence l'alginate de sodium. Le composé à base d'alginate peut être modifié chimiquement, notamment par des groupes urée ou uréthane ou par une réaction d'hydrolyse, d'oxydation, d'estérification, d'éthérisation, de sulfatation, de phosphatation, d'amination, d'amidation ou d'alkylation, ou par plusieurs de ces modifications. Les composés à base d'alginate convenant à l'invention peuvent être représentés, par exemple, par les produits vendus sous les noms Kelcosol, Satialgine<sup>™</sup>, Cecalgum<sup>™</sup> ou Algogel<sup>™</sup> par la société Cargill Products, sous le nom Protanal<sup>™</sup> par la société FMC Biopolymer, sous le nom Grindsted<sup>®</sup> Alginate par la société Danisco, sous le nom Kimica Algin par la société Kimica, et sous les noms Manucol<sup>®</sup> et Manugel<sup>®</sup> par la société ISP.

### **Polysaccharides de plantes supérieures**

- [0286] Cette catégorie de polysaccharides peut être divisée en polysaccharides homogènes (une seule espèce de saccharide) et en polysaccharides hétérogènes composés de plusieurs types de saccharides.
- [0287] a) Polysaccharides homogènes et dérivés de ceux-ci
- [0288] Le polysaccharide selon l'invention peut être choisi parmi les celluloses et ses

dérivés ou les fructosanes.

### **Cellulose et dérivés**

- [0289] Le polysaccharide selon l'invention peut également être une cellulose ou un dérivé de celle-ci, notamment des éthers ou des esters de cellulose (par exemple : méthylcellulose, carboxyméthylcellulose, hydroxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxyméthylpropylcellulose, acétate de cellulose, nitrate de cellulose, nitrocellulose).
- [0290] L'invention peut également contenir un polymère associatif à base de cellulose. Selon l'invention, le terme « composé à base de cellulose » désigne tout composé polysaccharidique portant dans sa structure des séquences linéaires de résidus d'anhydroglucopyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta(1,4)$ .
- [0291] Les groupes hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec divers réactifs chimiques pour donner des dérivés de la cellulose ayant des propriétés intrinsèques. Les dérivés de la cellulose peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques. Parmi ces dérivés, on distingue les éthers de cellulose, les esters de cellulose et les éthers d'esters de cellulose.
- [0292] 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 ; et les hydroxyalkylalkylcelluloses mixtes telles que les hydroxypropylméthylcelluloses, les hydroxyéthylméthylcelluloses, les hydroxyéthyléthylcelluloses et les hydroxybutylméthylcelluloses.
- [0293] Parmi les éthers cellulosiques anioniques, on peut citer les carboxyalkylcelluloses et les sels de ceux-ci. À titre d'exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses et les sels de sodium de ceux-ci.
- [0294] Parmi les éthers de cellulose cationiques, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses réticulées ou non réticulées et quaternisées. Parmi les exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées contenant des chaînes grasses en  $C_8$ - $C_{30}$  qui peuvent être indiquées, on peut inclure les produits Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X 529-18-A, Quatrisoft LM-X 529-18B (alkyle en  $C_{12}$ ) et Quatrisoft LM-X 529-8 (alkyle en  $C_{18}$ ) vendus par la société Amerchol et les produits Crodacel QM, Crodacel QL (alkyle en  $C_{12}$ ) et Crodacel QS (alkyle en  $C_{18}$ ) vendus par la société Croda.
- [0295] Parmi les dérivés de la cellulose, on peut également citer
- [0296] - les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, par exemple les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupements alkyles, notamment

en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les groupements arylalkyles et alkylaryles, tels que Natrosol Plus Grade 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendus par la société Aqualon, et

[0297] - les celluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol alkylphényl éther, comme le produit Amercell Polymer HM-1500 (nonylphényl polyéthylène glycol (15) éther) vendu par la société Amerchol.

[0298] Parmi les esters de cellulose figurent les esters inorganiques de cellulose (nitrates, sulfates, phosphates de cellulose, etc.), les esters organiques de cellulose (monoacétates, triacétates, amidopropionates, acétatebutyrates, acétatepropionates et acétatetrimellitates de cellulose, etc.), et les esters mixtes organiques/inorganiques de cellulose, tels que les sulfates d'acétatebutyrate de cellulose et les sulfates d'acétatepropionate de cellulose. Parmi les éthers d'esters de cellulose, on peut citer les phtalates d'hydroxypropylméthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.

[0299] Les celluloses et dérivés sont représentés, par exemple, par les produits vendus sous les noms Avicel® (cellulose microcristalline, MCC) par la société FMC Biopolymers, sous le nom Cekol (carboxyméthylcellulose) par la société Noviant (CP-Kelco), sous le nom Akucell AF (carboxyméthylcellulose sodique) par la société Akzo Nobel, sous le nom Methocel™ (éthers de cellulose) et Ethocel™ (éthylcellulose) par la société Dow, et sous les noms Aqualon® (carboxyméthylcellulose et carboxyméthylcellulose sodique), Benecel® (méthylcellulose), Blanose™ (carboxyméthylcellulose), Culminal® (méthylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose), Klucel® (hydroxypropylcellulose), Polysurf® (cétylhydroxyéthylcellulose) et Natrosol® CS (hydroxyéthylcellulose) par la société Hercules Aqualon.

### **Fructosanes**

[0300] Le polysaccharide selon l'invention peut notamment être un fructosane choisi parmi l'inuline et des dérivés de celle-ci (en particulier les inulines dicarboxy et carboxyméthyle). L'inuline peut être obtenue, par exemple, à partir de la chicorée, du dahlia ou du topinambour, de préférence de la chicorée. L'inuline utilisée pour cette invention est représentée, par exemple, par les produits vendus sous le nom d'inuline Beneo™ par la société Orafiti, et sous le nom de Frutafit® par la société Sensus.

[0301] b) Polysaccharides hétérogènes et dérivés de ceux-ci

[0302] Les polysaccharides qui peuvent être utilisés selon l'invention peuvent être des gommes, par exemple la gomme cassia, la gomme de karaya, la gomme de konjac, la gomme adragante, la gomme de tara, la gomme d'acacia ou la gomme arabique.

### **Gomme arabique**

[0303] La gomme arabique est un polysaccharide acide très 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.

- [0304] Galactomannanes (guar, caroube, fenugrec, gomme de tara) et dérivés (phosphate de guar, guar hydroxypropyle, etc.)
- [0305] Les galactomannanes sont des polyosides non ioniques extraits de l'endosperme des graines de légumineuses, dont ils constituent le glucide de stockage. Les galactomannanes sont des macromolécules constituées d'une chaîne principale d'unités de D-mannopyranose liées en  $\beta(1,4)$ , portant des branches latérales constituées d'une seule unité de D-galactopyranose liée en  $\alpha(1,6)$  à la chaîne principale.

### **Guar**

- [0306] La gomme de guar est caractérisée par un rapport mannose/galactose de l'ordre de 2/1. Les gommes de guar qui peuvent être utilisées selon l'invention peuvent être non ioniques, cationiques ou anioniques. Selon l'invention, on peut utiliser des gommes de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées.
- [0307] Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont, par exemple, les produits vendus sous les noms Vidogum GH, Vidogum G et Vidocrem par la société Unipektin et sous le nom Jaguar par la société Rhodia, sous le nom Meypro® Guar par la société Danisco, sous le nom Viscogum™ par la société Cargill, et sous le nom Supercol® guar gum par la société Aqualon.
- [0308] Les gommes de guar non ioniques hydrolysées qui peuvent être utilisées selon l'invention sont représentées, par exemple, par les produits vendus sous le nom Meyprodor® par la société Danisco.
- [0309] Les gommes de guar non ioniques modifiées qui peuvent être utilisées selon l'invention sont de préférence modifiées avec des groupes hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, parmi lesquels on peut citer, par exemple, les groupes hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle. Ces gommes de guar non ioniques éventuellement modifiées par des groupes hydroxyalkyle sont vendues, par exemple, sous les noms commerciaux Jaguar HP60, Jaguar HP 105 et Jaguar HP 120 (guar hydroxypropylique) par la société Rhodia ou sous le nom N-Hance® HP (guar hydroxypropylique) par la société Aqualon.
- [0310] En général, aux fins de la présente invention, le terme « gomme de galactomannane cationique » désigne toute gomme de galactomannane contenant des groupes cationiques et/ou des groupes qui peuvent être ionisés en groupes cationiques. Les groupes cationiques préférés sont choisis parmi ceux comprenant des groupes amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires.
- [0311] Ces gommes de galactomannane, en particulier les gommes de guar modifiées avec des groupes cationiques, sont des produits déjà connus en soi et sont, par exemple, décrits dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307. Ces produits sont d'ailleurs vendus notamment sous les marques Jaguar EXCEL, Jaguar C13 S, Jaguar C 15,

Jaguar C 17 et Jaguar C162 (chlorure d'hydroxypropyltrimonium de guar) par la société Rhodia, sous le nom Amilan® Guar (chlorure d'hydroxypropyltrimonium de guar) par la société Degussa, et sous le nom N-Hance® 3000 (chlorure d'hydroxypropyltrimonium de guar) par la société Aqualon.

[0312] Les gommages de guar anioniques qui peuvent être utilisées selon l'invention sont de préférence des dérivés de guar carboxyméthyle (guar carboxyméthyle ou guar carboxyméthyle hydroxypropyle).

### **Caroube**

[0313] La gomme de caroube est extraite des graines du caroubier (*Ceratonia siliqua*).

[0314] La gomme de caroube non modifiée qui peut être utilisée dans cette invention est vendue, par exemple, sous le nom Viscogum™ par la société Cargill, sous le nom Vidogum L par la société Unipektin et sous le nom Grinsted® LBG par la société Danisco. Les gommages de caroube chimiquement modifiées qui peuvent être utilisées dans cette invention peuvent être représentées, par exemple, par les caroubes cationiques vendues sous le nom Catinal CLB (chlorure d'hydroxypropyltrimonium de caroube) par la société Toho.

### **Gomme de tara**

[0315] La gomme de tara qui peut être utilisée dans le cadre de cette invention est vendue, par exemple, sous le nom de Vidogum SP par la société Unipektin.

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

[0316] Le glucomannane est un polysaccharide de haut poids moléculaire ( $500\ 000 < M_{\text{glucomannane}} < 2\ 000\ 000$ ) composé d'unités de D-mannose et de D-glucose avec une branche toutes les 50 ou 60 unités environ. Les produits qui peuvent être utilisés selon l'invention sont vendus, par exemple, sous les noms de Propol® et Rheolex® par la société Shimizu.

### **Pectines LM et HM, et dérivés**

[0317] Les pectines sont des polymères linéaires de l'acide  $\alpha$ -D-galacturonique (au moins 65 %) liés en positions 1 et 4 avec une certaine proportion de groupes carboxyliques estérifiés par un groupe méthanol. Les pectines sont notamment vendues par la société Cargill sous le nom Unipektine™, par la société CP-Kelco sous le nom Genu, et par Danisco sous le nom Grinsted Pectin.

### **Autres polysaccharides**

[0318] Parmi les autres polysaccharides qui peuvent être utilisés selon l'invention, on peut également citer la chitine (poly-N-acétyl-D-glucosamine,  $\beta(1,4)$ -2-acétamido-2-désoxy-D-glucose), le chitosane et ses dérivés (chitosan-bêta-glycérophosphate, carboxyméthylchitine, etc. ) tels que ceux vendus par la société France-Chitine ; les glycosaminoglycanes (GAG) tels que l'acide hya-

luronique, le sulfate de chondroïtine, le sulfate de dermatan, le sulfate de kératan, et de préférence l'acide hyaluronique ; les xylanes (ou arabinoxylanes) et leurs dérivés.

[0319] Les arabinoxylanes sont des polymères de xylose et d'arabinose, tous regroupés sous le nom de pentosanes.

## **II. Agents gélifiants polymériques synthétiques**

[0320] Aux fins de l'invention, le terme « synthétique » signifie que le polymère n'existe pas naturellement et n'est pas un dérivé d'un polymère d'origine naturelle.

[0321] L'agent gélifiant hydrophile polymérique synthétique considéré selon l'invention peut être particulière ou non. Aux fins de l'invention, le terme « particulière » signifie que le polymère se présente sous la forme de particules, de préférence sphériques.

### **II.A. Agents gélifiants polymériques synthétiques particulières**

[0323] Ils sont de préférence choisis parmi les polymères réticulés. Ils peuvent notamment être des homopolymères ou des copolymères acryliques réticulés, de préférence partiellement neutralisés ou neutralisés, et qui se présentent sous forme de particules.

[0324] Selon un mode de réalisation, l'agent gélifiant particulière selon la présente invention est choisi parmi les polyacrylates de sodium réticulés. Il présente de préférence, à l'état sec ou non hydraté, une taille moyenne inférieure ou égale à 100 µm et de préférence inférieure ou égale à 50 µm. La taille moyenne des particules correspond au diamètre moyen en masse (D50) mesuré par analyse granulométrique au laser ou par un autre procédé équivalent connu des hommes du métier.

[0325] Comme exemples de polyacrylates de sodium réticulés, on peut citer ceux vendus sous les noms Octacare X100, X110 et RM100 par la société Avecia, ceux vendus sous les noms Flocare GB300 et Flosorb 500 par la société SNF, ceux vendus sous les noms Luquasorb 1003, Luquasorb 1010, Luquasorb 1280 et Luquasorb 1110 par la société BASF, ceux vendus sous les noms Water Lock G400 et G430 (nom INCI : Acrylamide/Sodium acrylate copolymer) par la société Grain Processing.

[0326] On peut également citer les microsphères de polyacrylate réticulé, par exemple celles vendues sous le nom d'Aquakeep® 10 SH NF par la société Sumitomo Seika.

### **II.B. Agents gélifiants polymériques synthétiques non-particulaires**

[0328] Cette famille d'agents gélifiants peut être détaillée dans les sous-familles suivantes :

[0329] 1. Polymères associatifs,

[0330] 2. Polyacrylamides et polymères et copolymères réticulés et/ou neutralisés de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, et

[0331] 3. Polymères carboxyvinyles modifiés ou non modifiés.

#### **II.B.1 Polymères associatifs**

[0332] Aux fins de la présente invention, le terme « polymère associatif » désigne tout polymère amphiphile comprenant dans sa structure au moins une chaîne grasse et au

moins une partie hydrophile. Les polymères associatifs conformément à la présente invention peuvent être anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

### **Polymères associatifs anioniques**

- [0333] Parmi les polymères anioniques associatifs que l'on peut citer, on peut citer ceux qui comportent au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther allylique à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est formé par un monomère anionique éthylénique insaturé, plus particulièrement par un acide vinyloxy-carboxylique et plus particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou des mélanges de ceux-ci, et dont le motif éther allylique à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) ci-dessous :
- [0334]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')\text{CH}_2 \text{O B}_n \text{R}$  (I)
- [0335] dans laquelle R' représente H ou CH<sub>3</sub>, B représente un radical éthylèneoxy, n est égal à zéro ou représente un nombre entier allant de 1 à 100, R représente un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyle, arylalkyle, aryle, alkylaryle et cycloalkyle, contenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24 atomes de carbone et encore plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.
- [0336] Les polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un processus de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP 0 216 479.
- [0337] Parmi les polymères anioniques associatifs qui peuvent également être mentionnés, on peut citer les terpolymères d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'alkyle, comme le produit copolymère d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub> / maléate d'isopropyle vendu sous le nom de Performa V 1608 par la société Newphase Technologies.
- [0338] Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer, selon un mode de réalisation préféré, des copolymères comprenant parmi leurs monomères un acide carboxylique  $\alpha,\beta$ -monoéthyléniquement insaturé et un ester d'un acide carboxylique  $\alpha,\beta$ -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool gras oxyalkyléné.
- [0339] De préférence, ces composés comprennent également comme monomère un ester d'un acide carboxylique  $\alpha,\beta$ -monoéthyléniquement insaturé et d'un alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- [0340] Parmi les exemples de composés de ce type qui peuvent être mentionnés, on peut citer l'Aculyn 22® vendu par la société Röhm & Haas, qui est un terpolymère d'acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné (comprenant 20 unités d'OE) ou l'Aculyn 28 (terpolymère d'acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de béhényle oxyéthyléné (25 OE)).
- [0341] Les polymères anioniques associatifs qui peuvent également être mentionnés incluent les polymères anioniques comprenant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique oléfinique insaturé, et au moins un motif hydrophobe exclusivement d'ester d'alkyle (en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) de type acide carboxylique insaturé. Les exemples qui peuvent

être mentionnés incluent les polymères anioniques décrits et préparés selon les brevets US 3 915 921 et US 4 509 949.

[0342] Les polymères anioniques associatifs qui peuvent également être mentionnés incluent les terpolymères anioniques. On utilisera plus particulièrement un terpolymère anionique d'acide 2-méthyl-2-[(1-oxo-2-propényl)amino]-1-propanesulfonique partiellement ou totalement salifié sous forme de sel d'ammonium, de N,N-diméthylacrylamide et d'acrylate de lauryle tétraéthoxylé réticulé avec du triacrylate de triméthylolpropane, de nom INCI Polyacrylate Crosspolymer-6, tel que le produit vendu sous le nom commercial Sepimax Zen® par la société SEPPIC.

#### **Polymères associatifs cationiques**

[0343] Les polymères associatifs cationiques qui peuvent être mentionnés incluent les polyacrylates portant des groupes latéraux amines.

[0344] Les polyacrylates portant des groupes latéraux amine quaternisés ou non quaternisés contiennent, par exemple, des groupes hydrophobes tels que le stéareth-20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné (20)).

[0345] Les polymères 8781-121B ou 9492-103 de la société National Starch sont des exemples de polyacrylates portant des chaînes latérales aminées qui peuvent être mentionnés.

#### **Polymères associatifs non ioniques**

[0346] Les polymères associatifs non ioniques peuvent être choisis parmi :

[0347] - les copolymères de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

[0348] - les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;

[0349] - les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comprenant au moins une chaîne grasse, par exemple le copolymère de méthacrylate de polyéthylène glycol/méthacrylate de lauryle ;

[0350] - les polyuréthanes associatifs.

[0351] Comme exemples de polyuréthanes à chaîne grasse non ioniques pouvant être utilisés dans l'invention, il est également possible d'utiliser le Rhéolate® FX 1100 (copolymère de stéareth-100/PEG 136/HDI (diisocyanate d'hexaméthyle)), le Rhéolate® 205 contenant une fonction urée, vendu par la société Elementis, ou le Rhéolate® 208, 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184 ou l'Acrysol RM 2020.

[0352] On peut également mentionner le produit Elfacos® T210 contenant une fonction chaîne alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, et le produit Elfacos® T212 contenant une chaîne alkyle en C<sub>16-18</sub> (PPG-14 Palmeth-60 Hexyl Dicarbamate), d'Akzo.

[0353] Le produit DW 1206B de Röhm & Haas contenant une chaîne alkyle en C<sub>20</sub> et une

liaison uréthane, vendu à une teneur en solides de 20 % dans l'eau, peut également être utilisé.

- [0354] On peut également utiliser des solutions ou des dispersions de ces polymères, notamment dans l'eau ou en milieu aqueux/alcoolique. Parmi les exemples de ces polymères qui peuvent être mentionnés, on peut citer le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus par la société Elementis. Les produits DW 1206F et DW 1206J vendus par la société Röhm & Haas peuvent également être utilisés.
- [0355] Les polyuréthanes associatifs qui peuvent être utilisés selon l'invention sont notamment ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen, *Colloid Polym. Sci.* 271, pages 380 à 389 (1993).
- [0356] Plus particulièrement encore, selon l'invention, on peut également utiliser un polyuréthane associatif qui peut être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylène glycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou décyclique, et (iii) au moins un diisocyanate.
- [0357] Ces polyéthers de polyuréthane sont notamment vendus par la société Röhm & Haas sous les noms Aculyne® 46 et Aculyne® 44. Aculyne® 46 est un polycondensat de polyéthylène glycol contenant 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylènebis(4-cyclohexyl isocyanate) (SMDI), à 15 % en poids dans une matrice de maltodextrine (4 %) et d'eau (81 %), et Aculyne® 44 est un polycondensat de polyéthylène glycol contenant 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décyclique et de méthylènebis(4-cyclohexyl isocyanate) (SMDI), à 35 % en poids dans un mélange de propylène glycol (39 %) et d'eau (26 %).
- [0358] On peut également utiliser des solutions ou des dispersions de ces polymères, notamment dans l'eau ou en milieu aqueux/alcoolique. Parmi les exemples de ces polymères qui peuvent être mentionnés, on peut inclure le SER AD FX1010, le SER AD FX1035 et le SER AD 1070 de la société Elementis, ainsi que le Rhéolate® 255, le Rhéolate® 278 et le Rhéolate® 244 vendus par la société Elementis. Il est également possible d'utiliser les produits Aculyne® 44, Aculyne® 46, DW 1206F et DW 1206J, ainsi que l'Acrysol® RM 184 de la société Röhm & Haas, ou encore le Borch Gel LW 44 de la société Borchers, et des mélanges de ceux-ci.

### **Polymères associatifs amphotères**

- [0359] Parmi les polymères amphotères associatifs de l'invention, on peut citer les polymères amphotères réticulés ou non réticulés, ramifiés ou non ramifiés.
- [0360] Les polymères amphotères qui sont particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les copolymères d'acide acrylique/chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium/méthacrylate de stéaryle.
- [0361] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère associatif est choisi parmi les

polymères associatifs non ioniques et plus particulièrement parmi les polyuréthanes associatifs, tels que le copolymère de stéareth-100/PEG-136/HDI vendu sous le nom de Rheolate FX 1100 par Elementis.

[0362] II.B.2 Polymères et copolymères de polyacrylamides et d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique

[0363] Les polymères utilisés qui conviennent comme agent gélifiant aqueux pour l'invention peuvent être des homopolymères ou des copolymères réticulés ou non réticulés comprenant au moins le monomère acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS<sup>®</sup>), sous une forme partiellement ou totalement neutralisée par une base minérale autre que l'ammoniac aqueux, telle que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium. Ils sont de préférence totalement ou presque totalement neutralisés, c'est-à-dire neutralisés à au moins 90 %.

[0364] Ces polymères d'AMPS<sup>®</sup> selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés.

[0365] Les polymères d'AMPS<sup>®</sup> convenant à l'invention sont solubles ou dispersables dans l'eau. Dans ce cas, ce sont :

[0366] - soit des « homopolymères » comprenant uniquement des monomères AMPS et, s'ils sont réticulés, un ou plusieurs agents de réticulation tels que ceux définis ci-dessus ;

[0367] - soit des copolymères obtenus à partir d'AMPS<sup>®</sup> et d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés hydrophiles ou hydrophobes et, s'ils sont réticulés, d'un ou plusieurs agents de réticulation tels que ceux définis ci-dessus. Lorsque lesdits copolymères comprennent des monomères hydrophobes à insaturation éthylénique, ces monomères ne comportent pas de chaîne grasse et sont de préférence présents en petites quantités.

[0368] Aux fins de la présente invention, le terme « chaîne grasse » désigne toute chaîne à base d'hydrocarbures comprenant au moins 7 atomes de carbone. Le terme « hydrosoluble ou hydrodispersible » désigne les polymères qui, lorsqu'ils sont introduits dans une phase aqueuse à 25°C, à une concentration massique égale à 1 %, permettent d'obtenir une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est-à-dire une solution ayant une valeur maximale de transmission de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 60 % et de préférence d'au moins 70 %.

[0369] Comme homopolymères d'AMPS solubles ou dispersables dans l'eau convenant à une utilisation dans l'invention, on peut citer, par exemple, les polymères réticulés ou non réticulés d'acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium, tels que ceux utilisés dans le produit commercial Simulgel 800 (nom CTFA : Sodium Polyacryloyldimethyl Taurate), les polymères réticulés d'acrylamido-2-méthylpropanesulfonate d'ammonium (nom INCI : Ammonium Polydimethyltauramide) tels que ceux décrits

dans le brevet EP 0 815 928 B1 et tel que le produit vendu sous la marque Hostacerin AMPS® par la société Clariant.

- [0370] En tant que copolymères d'AMPS solubles ou dispersables dans l'eau selon l'invention, les exemples qui peuvent être mentionnés incluent :
- [0371] - les copolymères réticulés d'acrylamide/sodium acrylamido-2-méthylpropanesulfonate, tels que celui utilisé dans le produit commercial Sepigel 305 (nom CTFA : Polyacrylamide/C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> Isoparaffin/ Laureth-7) ou celui utilisé dans le produit commercial vendu sous le nom Simulgel 600 (nom CTFA : Acrylamide/Sodium acryloyldiméthyltaurate/Isohexadecane/Polysorbate-80) par la société SEPPIC ;
- [0372] - les copolymères d'AMPS® et de vinylpyrrolidone ou de vinylformamide, tels que ceux utilisés dans le produit commercial vendu sous la dénomination Aristoflex AVC® par la société Clariant (nom CTFA : Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/VP copolymer) mais neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium ;
- [0373] - les copolymères d'AMPS® et d'acrylate de sodium, par exemple le copolymère d'AMPS/acrylate de sodium, tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination Simulgel EG® par la société SEPPIC ou sous la dénomination commerciale Sepinov EM (dénomination CTFA : Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer) ;
- [0374] - les copolymères d'AMPS® et d'acrylate d'hydroxyéthyle, par exemple le copolymère d'AMPS®/acrylate d'hydroxyéthyle, tel que celui utilisé dans le produit commercial vendu sous le nom Simulgel NS® par la société SEPPIC (nom CTFA : Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer (and) squalane (and) polysorbate 60), ou tel que le produit vendu sous la dénomination copolymère d'acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium/acrylate d'hydroxyéthyle, tel que le produit commercial Sepinov EMT 10 (dénomination INCI : Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer).
- [0375] *II.B.3 Polymères carboxyvinyles modifiés ou non modifiés*
- [0376] Les polymères carboxyvinyles modifiés ou non modifiés peuvent être des copolymères dérivés de la polymérisation d'au moins un monomère (a) choisi parmi acides carboxyliques  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturés ou les esters de ceux-ci, avec au moins un monomère éthyléniquement insaturé (b) comprenant un groupe hydrophobe.
- [0377] Le terme « *copolymères* » désigne à la fois les copolymères obtenus à partir de deux types de monomères et ceux obtenus à partir de plus de deux types de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois types de monomères.
- [0378] Selon un mode de réalisation préféré ces polymères sont réticulés.
- [0379] Parmi les polymères susmentionnés, ceux qui sont le plus particulièrement préférés

selon la présente invention sont les copolymères d'acrylate/acrylate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (nom INCI : Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl acrylate Crosspolymer) tels que les produits vendus par la société Lubrizol sous les noms commerciaux Pemulen TR-1, Pemulen TR-2, Carbopol 1382, Carbopol EDT 2020 et Carbopol Ultrez 20 Polymer, et plus préférentiellement encore Pemulen TR-2.

- [0380] Parmi les polymères carboxyvinyliques modifiés ou non modifiés, on peut également citer les polyacrylates de sodium tels que ceux vendus sous la dénomination Cosmedia SP<sup>®</sup> contenant 90 % de solides et 10 % d'eau, ou Cosmedia SPL<sup>®</sup> sous forme d'émulsion inverse contenant environ 60 % de solides, une huile (polydécène hydrogéné) et un agent tensioactif (PPG-5 Laureth-5), tous deux vendus par la société Cognis.
- [0381] On peut également citer les polyacrylates de sodium partiellement neutralisés qui se présentent sous la forme d'une émulsion inverse comprenant au moins une huile polaire, par exemple le produit vendu sous le nom de Luvigel<sup>®</sup> EM par la société BASF.
- [0382] Les polymères carboxyvinyliques modifiés ou non modifiés peuvent également être choisis parmi les homopolymères d'acide (méth)acrylique réticulés.
- [0383] Aux fins de la présente demande de brevet, le terme « *(méth)acrylique* » signifie « *acrylique ou méthacrylique* ».
- [0384] Parmi les exemples qui peuvent être mentionnés, on peut citer les produits vendus par Lubrizol sous les noms de Carbopol 910, 934, 940, 941, 934 P, 980, 981, 2984, 5984 et Carbopol Ultrez 10 Polymer, ou par 3V-Sigma sous le nom de Synthalen<sup>®</sup> K, Synthalen<sup>®</sup> L ou Synthalen<sup>®</sup> M.
- [0385] Parmi les polymères carboxyvinyliques modifiés ou non, on peut citer notamment le Carbopol (nom CTFA : carbomer) et le Pemulen (nom CTFA : Acrylates/C<sub>10-30</sub> alkyl acrylate crosspolymer) vendus par la société Lubrizol.

### **III. Autres agents gélifiants hydrophiles**

- [0386] Les agents gélifiants hydrophiles qui conviennent à l'invention peuvent également être choisis parmi les silicates mixtes et les silices fumées.

#### **III.A. Silicate mixte**

- [0387] Aux fins de la présente invention, le terme « silicate mixte » désigne tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique contenant plusieurs (deux ou davantage) types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou les métaux alcalino-terreux (par exemple Be, Mg, Ca), les métaux de transition et l'aluminium.
- [0388] Selon un mode de réalisation particulier, le(s) silicate(s) mixte(s) se présente(nt) sous la forme de particules solides contenant au moins 10 % en poids d'au moins un silicate par rapport au poids total des particules. Dans la suite de la présente description, ces

particules sont appelées « particules de silicate ».

[0389] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les silicates sont des phyllosilicates, à savoir des silicates ayant une structure dans laquelle les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  sont organisés en feuillets entre lesquels sont enfermés les cations métalliques.

[0390] Les silicates mixtes qui conviennent à l'invention peuvent être choisis, par exemple, parmi les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, la beidellite et les saponites. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les silicates mixtes utilisés sont plus particulièrement choisis parmi les hectorites et les bentonites, et mieux encore parmi les laponites.

[0391] Une famille de silicates qui peut également être utilisée dans les compositions de la présente invention est la famille des laponites. Les laponites sont des silicates de sodium et de magnésium pouvant également contenir du lithium, qui ont une structure en couches similaire à celle des montmorillonites. La laponite est la forme synthétique du minéral naturel connu sous le nom d'hectorite. Parmi les laponites qui peuvent être spécialement mentionnées figurent les produits vendus sous les noms suivants : Laponite® XLS, Laponite® XLG, Laponite® RD, Laponite® RDS, Laponite® XL21 (ces produits sont des silicates de sodium-magnésium et des silicates de sodium-lithium-magnésium) par la société Rockwood Additives Limited.

### **III.B. Silice fumée hydrophile**

[0392] Les silices fumées selon la présente invention sont hydrophiles.

[0393] Les silices fumées hydrophiles sont obtenues par pyrolyse du tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) dans une flamme continue à  $1000^\circ\text{C}$  en présence d'hydrogène et d'oxygène. Parmi les silices pyrogénées de nature hydrophile qui peuvent être utilisées selon la présente invention, on peut citer notamment celles vendues par la société Degussa ou Evonik Degussa sous les noms commerciaux Aerosil® 90, 130, 150, 200, 300 et 380 ou encore par la société Cabot sous le nom Carbosil H5.

[0394] **PHASE AQUEUSE**

[0395] La composition selon la présente invention comprend une phase aqueuse comprenant de l'eau.

[0396] La phase aqueuse est de préférence présente en une quantité d'au moins 75 % en poids, de préférence d'au moins 80 % en poids, plus préférablement d'au moins 85 % en poids, plus préférablement d'au moins 90 % en poids, encore plus préférablement d'au moins 95 % en poids, plus préférablement d'au moins 98 % en poids, et plus préférablement d'au moins 99 % en poids par rapport au poids de la composition.

[0397] De préférence, l'eau est présente en une quantité d'au moins 65 % en poids, de préférence d'au moins 70 % en poids, de préférence d'au moins 75 % en poids, de préférence d'au moins 80 % en poids, de préférence d'au moins 90 % en poids, de préférence d'au moins 95 % en poids, de préférence d'au moins 98 % en poids, et de

préférence d'au moins 99 % en poids par rapport au poids de la composition. Dans un mode de réalisation particulier, la phase aqueuse représente 100 % en poids par rapport au poids de la composition.

- [0398] La phase aqueuse peut avantageusement être présente en une teneur allant de 65 % à 100 % en poids, de préférence de 70 % à 99 % en poids, plus préférablement de 75 % à 98 % en poids, plus préférablement de 80 % à 95 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.
- [0399] Généralement, l'eau est présente en une quantité allant de 65 % à 95 % en poids, de préférence de 70 % à 90 % en poids, plus préférablement de 75 % à 85 % en poids par rapport au poids de la composition.
- [0400] Cette phase aqueuse est particulièrement avantageuse pour conférer et/ou améliorer la déformabilité des microcapsules de l'invention.
- [0401] Cette phase aqueuse agit avantageusement comme agent gonflant ou comme agent ramollissant vis-à-vis des microcapsules sans les briser. Les microcapsules ne sont pas inertes lorsqu'elles sont placées dans cette phase aqueuse, soit elles gonflent : leur diamètre augmente de manière significative avec un ramollissement éventuel des microcapsules, soit les microcapsules se ramollissent de manière significative sans augmentation du diamètre, elles deviennent plus malléables et plus faciles à casser lorsqu'elles sont appliquées sur la peau.
- [0402] La phase aqueuse utilisée dans la composition selon l'invention est capable d'agir sur la cinétique de ramollissement des microcapsules et permet plus particulièrement d'obtenir un bon équilibre entre la cinétique de ramollissement et la dureté.
- [0403] En conséquence, ladite phase aqueuse est particulièrement avantageuse pour ramollir les microcapsules appropriées à la présente invention, de manière appropriée, puisque ladite phase aqueuse joue un rôle sur la cinétique de ramollissement desdites microcapsules.
- [0404] Cette phase aqueuse agit avantageusement comme agent gonflant ou comme agent ramollissant vis-à-vis des microcapsules, de préférence sans les briser ou sans déclencher de fuite de colorant.
- [0405] La phase aqueuse comprend avantageusement de l'eau et un solvant hydrosoluble.
- [0406] Dans la présente invention, le terme « solvant hydrosoluble » désigne un composé liquide à température ambiante et miscible à l'eau (miscibilité avec l'eau supérieure à 50 % en poids à 25°C et à pression atmosphérique).
- [0407] Les solvants hydrosolubles qui peuvent être utilisés dans la composition de l'invention peuvent également être volatils.
- [0408] Dans un autre mode de réalisation préféré, la phase aqueuse appropriée pour la présente invention comprend au moins un polyol, en particulier un glycol.

### **Monoalcool / Polyol**

- [0409] La composition selon l'invention comprend au moins un monoalcool choisi parmi l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol et peut en outre comprendre au moins un alcool choisi parmi un monoalcool et un polyol.
- [0410] Une composition de l'invention peut comprendre au moins 0,5 % en poids, de préférence au moins 1 % en poids, de préférence au moins 2 % en poids, plus préférentiellement de 0,5 % à 40 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids, de préférence de 2 % à 15 % en poids, de préférence de 2,5 % à 10 % en poids, de préférence de 3 % à 8 % en poids, de préférence de 4 à 8 % en poids de monoalcool et/ou de polyol par rapport au poids total de ladite composition.

### **Monoalcools ou alcools inférieurs**

- [0411] Dans un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention comprend au moins un monoalcool et/ou un alcool inférieur. Un tel composé est de type alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ne portant qu'une seule fonction -OH.
- [0412] Avantagement, les monoalcools ou alcools inférieurs susceptibles d'être utilisés dans la présente invention sont des monoalcools en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, de préférence des monoalcools non cycliques, de préférence encore des monoalcools en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> et de préférence des monoalcools en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.
- [0413] Une composition selon la présente invention comprend au moins un monoalcool choisi parmi l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol et comprend de préférence l'éthanol et/ou l'isopropanol et plus préférablement au moins l'éthanol.
- [0414] Une composition de la présente invention peut comprendre, dans un mode de réalisation préféré, au moins 1 % en poids, de préférence au moins 2 %, plus préférablement de 2 % à 15 %, avantagement de 2,5 % à 10 % en poids et mieux encore de 3 % à 8 % en poids de monoalcool et/ou d'alcool inférieur par rapport au poids total de ladite composition.
- [0415] Il est également nécessaire de disposer de compositions contenant des microcapsules à couleur changeante dans un milieu physiologique comprenant un alcool inférieur car certains ingrédients cosmétiques sont particulièrement solubles dans les milieux hydroalcooliques.
- [0416] De plus, les monoalcools inférieurs tels que l'éthanol permettent de dissoudre les agents actifs, notamment les agents kératolytiques, comme par exemple l'acide salicylique et ses dérivés.
- [0417] Certaines microcapsules de l'art antérieur se désintègrent rapidement dans les milieux hydroalcooliques, d'où la nécessité de disposer de compositions comprenant des microcapsules à couleur changeante stables dans les milieux hydroalcooliques.

## Polyols

- [0418] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition selon l'invention comprend au moins un polyol. Aux fins de la présente invention, le terme « polyol » doit être compris comme signifiant toute molécule organique comprenant au moins deux groupes hydroxyle libres.
- [0419] De préférence, un polyol selon la présente invention est présent sous forme liquide à température ambiante.
- [0420] Les polyols/glycols sont des hydratants ou des humectants.
- [0421] Ils peuvent avoir un effet sur la stabilité d'autres ingrédients de la composition, en particulier sur les microcapsules de la technique antérieure.
- [0422] Il est donc nécessaire de disposer de compositions stables contenant des microcapsules à couleur changeante dans un milieu physiologique comprenant un polyol, en particulier un glycol, car ces compositions présentent un effet hydratant ou humectant notable.
- [0423] Ce problème est résolu par les compositions selon l'invention. Un polyol utilisable dans l'invention peut être un composé de type alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant sur chaque chaîne alkyle au moins deux fonctions -OH, en particulier au moins trois fonctions -OH et plus particulièrement au moins quatre fonctions -OH.
- [0424] Les polyols qui conviennent avantageusement pour la formulation d'une composition selon la présente invention sont ceux contenant notamment de 2 à 32 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone et plus préférentiellement de 2 à 16 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 10 atomes de carbone, plus avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.
- [0425] Selon un autre mode de réalisation, un polyol qui convient à l'invention peut être avantageusement choisi parmi les polyéthylèneglycols.
- [0426] Selon un mode de réalisation, une composition de l'invention peut comprendre un mélange de polyols.
- [0427] Le polyol peut être avantageusement choisi parmi les alcools polyhydriques, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> et plus préférablement en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>. Le polyol peut être choisi parmi le glycérol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,3-butylèneglycol, le 1,3-propanediol, le pentylèneglycol, l'hexylèneglycol, l'isoprèneglycol, le dipropylèneglycol, le diéthylèneglycol et le diglycérol, et des mélanges de ceux-ci, le glycérol et des dérivés de celui-ci, les polyglycérols, tels que les oligomères de glycérol, par exemple le diglycérol, et les polyéthylèneglycols, les éthers de glycol (contenant en particulier de 3 à 16 atomes de carbone) tels que les éthers d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) de mono-, di- ou tripropylèneglycol, les éthers d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) de mono-, di- ou triéthylèneglycol, et des mélanges de ceux-

ci.

- [0428] Le polyol est notamment choisi dans le groupe constitué par le glycérol et les glycols, de préférence le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, l'éthylhexylglycérine, le caprylyl glycol, les éthers de glycol, de préférence le mono-, di- ou tripropylène glycol d'un éther d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou le mono-, di- ou triéthylène glycol d'un éther d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), et des mélanges de ceux-ci, plus particulièrement le glycérol. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit polyol est choisi parmi l'éthylène glycol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le butylène glycol, le glycérol, les polyglycérols et les polyéthylène glycols, et des mélanges de ceux-ci.
- [0429] Dans un mode de réalisation particulier, le polyol est choisi dans le groupe constitué par le glycérol et les glycols choisis parmi le propylène glycol, le butylène glycol, l'éthylhexylglycérine, le caprylyl glycol et des mélanges de ceux-ci.
- [0430] Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention comprend au moins du butylène glycol, du glycérol ou un mélange de ceux-ci.
- [0431] Dans un mode de réalisation préféré, la composition comprend au moins du glycérol.
- [0432] Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention comprend du glycérol comme seul polyol.
- [0433] De manière avantageuse, la composition de l'invention comprend au moins 0,5 %, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids, de préférence de 4 à 8 % en poids de polyol(s) et/ou de glycols, et de préférence de glycérol, par rapport au poids total de la composition.
- [0434] Dans un autre mode de réalisation préféré, la composition de la présente invention comprend au moins un mono-alcool à une concentration d'au moins 1 % en poids, de préférence d'au moins 2 %, de préférence de 2 % à 15 %, avantageusement de 2,5 % à 10 % en poids et mieux encore de 3 % à 8 % en poids de mono-alcool par rapport au poids total de ladite composition, et comprend en outre au moins un polyol, de préférence un glycol, à une concentration d'au moins 0,5 %, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, de préférence de 3 % à 15 % en poids, de préférence de 4 % à 8 % en poids de polyol(s) et/ou de glycols, et de préférence de glycérol, par rapport au poids total de la composition.

## **HUILES DE SILICONE**

- [0435] Selon un mode de réalisation préféré, la composition de la présente invention comprend en outre au moins une huile de silicone. Aux fins de la présente invention, le terme « huile de silicone » doit être entendu comme une huile choisie parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non volatils portant une chaîne de silicone linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, en particulier les cyclopolydi-

méthylsiloxanes (cyclométhicones) tels que le cyclopentasiloxane et le cyclohexadiméthylsiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes alkyle, alcoxy ou phényle, pendants ou en bout de chaîne silicone, ces groupes contenant de 2 à 24 atomes de carbone ; les phénylsilicones, par exemple les phényltriméthicones, les phényl diméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphénylméthylidiphényltrisiloxanes ou les 2-phényléthyltriméthylsiloxy silicates, et les polyméthylphénylsiloxanes.

[0436] Dans un mode de réalisation particulier, la composition de la présente invention comprend du diméthicone d'une viscosité de 5 CST, vendu sous la marque Xiamete PMX-200 Silicone Fluid 5CS par Dow Corning, ou du diméthicone d'une viscosité de 10 CST vendu sous la marque Element14 PDMS 10-A par Momentive Performance Materials.

[0437] La composition de l'invention comprend avantageusement moins de 10 %, de préférence moins de 5 %, de préférence moins de 2 %, de préférence moins de 1 % en poids d'huile de silicone par rapport au poids de la composition. De manière avantageuse, la composition de l'invention comprend de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 %, mieux encore de 0,4 à 1 % en poids d'huile de silicone, sur la base du poids total de la composition.

[0438] De plus, dans un mode de réalisation préféré, la composition de l'invention est exempte de polymères de silicone, et plus particulièrement d'élastomères de silicone. Cela signifie donc que la composition selon l'invention comprend moins de 1 %, de préférence moins de 0,5 %, de préférence moins de 0,25 %, de préférence moins de 0,1 % ou moins de 0,01 % de polymères de silicone.

### **INGRÉDIENTS COSMÉTIQUES SUPPLÉMENTAIRES**

[0439] La composition selon l'invention est cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qu'elle contient un milieu physiologiquement acceptable qui est non toxique et approprié pour être appliqué sur la matière kératineuse des êtres humains.

[0440] Par « cosmétiquement acceptable », au sens de la présente invention, on entend une composition ayant une apparence, une odeur ou une sensation agréable.

[0441] Le « milieu physiologiquement acceptable » est généralement adapté à la forme sous laquelle la composition est destinée à être conditionnée.

[0442] En particulier, la nature et la quantité des ingrédients sont adaptées à une composition formulée sous forme de gel aqueux.

[0443] En fonction de la forme et de l'objectif de la préparation pour le soin de la peau ou le maquillage, la composition de l'invention comprendra, outre les microcapsules contenant le colorant et le composé d'acide salicylique ou un dérivé de celui-ci, un (d')autre(s) ingrédient(s) cosmétique(s) supplémentaire(s) tel(s) que des charges sélectionnées, des agents gélifiants supplémentaires, des agents épaississants, des agents

filmogènes, des polymères, des conservateurs, des colorants supplémentaires non emprisonnés (par exemple : pigments, nacres...), des actifs, des écrans solaires UV, des parfums, des humectants, des régulateurs de pH et des mélanges de ceux-ci.

[0444] Dans un autre mode de réalisation particulier, la composition contient des nacres. Le terme « nacres » doit être compris comme signifiant des particules colorées iridescentes ou non iridescentes de toute forme, spécialement produites par certains mollusques dans leur coquille ou synthétisées alternativement, qui ont un effet de couleur par interférence optique.

[0445] Les nacres peuvent être choisies parmi des pigments nacrés tels que le mica revêtu d'un oxyde de fer, le mica revêtu d'oxychlorure de bismuth, le mica revêtu d'oxyde ou de dioxyde de titane, le mica revêtu d'oxyde de chrome, le mica revêtu d'oxyde d'étain, le mica revêtu de SnO<sub>2</sub>, le mica revêtu de BaSO<sub>4</sub>, le mica revêtu d'un colorant organique et également des pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. De préférence, les nacres sont d'aspect blanc et sont formées de préférence de mica recouvert d'au moins du dioxyde de titane.

[0446] Comme nacres préférées, nous utilisons du mica recouvert d'oxyde ou de dioxyde de titane.

[0447] Le pH de la composition cosmétique selon la présente invention se situe de préférence dans une plage allant de 4,5 à 8, et plus préférablement entre 5,5 et 7,5, et le plus préférablement entre 6 et 7. Une base préférée pour modifier le pH est la triéthanolamine ou l'hydroxyde de potassium.

[0448] Il s'agit d'opérations de routine pour un homme du métier d'ajuster la nature et la quantité des additifs présents dans les compositions conformément à l'invention de telle sorte que les propriétés cosmétiques souhaitées de celles-ci n'en soient pas affectées.

[0449] La composition selon la présente invention procure une sensation très confortable lors de l'application, et une coloration naturelle de la peau après l'application. Après l'application, toutes ces caractéristiques permettent d'obtenir un très bon équilibre entre la perception de l'efficacité des soins de la peau (par exemple l'hydratation) et l'efficacité du maquillage (couvrance adéquate et éclat naturel). Il est préférable d'ajouter un agent de protection solaire approprié.

[0450] Sinon, le gel aqueux selon l'invention peut contenir au moins deux types différents de microcapsules, par exemple trois types différents de microcapsules. Les gels aqueux selon l'invention peuvent être obtenus avec un aspect pur et propre de la masse. Cependant, les capsules doivent libérer des pigments pendant l'application sans aucune sensation de particule. Les résultats de la coloration de la peau sont parfaitement et uniformément fournis après l'application. De plus, des filtres solaires peuvent être ajoutés dans le système et apportent un bénéfice supplémentaire en matière de soins

solaires.

- [0451] Une composition de gel selon l'invention peut se présenter sous la forme de compositions de maquillage et/ou de soins pour les matières kératineuses, en particulier pour la peau ou les lèvres. En particulier, une composition selon l'invention peut être un produit BB ou un fond de teint spécialement destiné à être appliqué sur le visage ou le cou, un produit pour masquer les cernes, un produit correcteur, une crème teintée, une composition colorée pour le soin ou le maquillage de la peau, notamment pour le visage ou le corps ou une composition après-soleil. Dans un mode de réalisation préféré, une composition selon la présente invention est une composition sans rinçage : la composition n'est pas destinée à être rincée après application sur la peau.
- [0452] Une composition en gel selon l'invention peut comprendre au moins un agent actif cosmétique ou dermatologique. Elle peut alors être utilisée comme base de soin ou de maquillage pour les matières kératineuses, notamment la peau.
- [0453] Dans un autre mode de réalisation préféré, la composition selon la présente invention n'est pas contenue dans un distributeur comprenant une pompe. Cette solution est avantageuse car elle évite le risque de rupture des microcapsules. En effet, lors de l'utilisation d'un tel distributeur, lesdites microcapsules pourraient être écrasées avant leur application sur les matières kératineuses
- [0454] Ces compositions sont préparées selon les méthodes habituelles.
- [0455] Les compositions de ce type peuvent se présenter sous la forme d'un produit de soin ou de maquillage pour le visage et/ou le corps, et peuvent être conditionnées, par exemple, dans un pot ou dans un tube.

## DESCRIPTION DES DESSINS

- [0456] [Fig.1] La [Fig.1] est un schéma illustrant une structure typique d'une microcapsule à couleur changeante de la présente invention, dans laquelle A représente un noyau et B, C, D et E sont différentes couches entourant concentriquement ledit noyau.
- [0457] [Fig.2] La [Fig.2] représente un diagramme schématique illustrant la structure noyau-coquille des microcapsules à couleur changeante B préparées selon l'exemple 2 décrit ci-dessous.

## EXEMPLES

- [0458] Exemple 1 : Préparation d'une microcapsule A ayant un revêtement intérieur de couleur marron et un revêtement extérieur de couleur blanche
- [0459] Le mannitol (mannitol séché par pulvérisation : Pearitol 100SD) est utilisé comme noyau.
- [0460] À une solution mixte de 3200,0 g d'éthanol, 120,0 g de céramide (Ceramide PC 104) et 120,0 g de lécithine hydrogénée (Lipoid S 100-3) sont ajoutés et complètement dissous à 40°C. Au mélange résultant, 1260,0 g d'oxyde de fer jaune, 252,0 g d'oxyde

de fer rouge et 45,36 g d'oxyde de fer noir sont ajoutés et bien dispersés avec un homogénéisateur pour préparer une solution de revêtement coloré interne.

- [0461] 347,70 g de mannitol sont introduits dans un système d'enrobage à lit fluidisé (Glatt GPCG 1, pulvérisation de fond) sous forme de grains et soumis à un enrobage à 500ml/h du taux d'alimentation de la solution d'enrobage de couleur intérieure pour obtenir des particules ayant un noyau de mannitol enrobé d'une couche de couleur intérieure.
- [0462] Ensuite, à une solution mixte de 1440,0 g d'éthanol, 36,0 g de céramide et 36,0 g de lécithine hydrogénée sont ajoutés et dissous à 40°C. Au mélange résultant, 600,0 g de particules de dioxyde de titane sont ajoutés et bien dispersés à l'aide d'un homogénéisateur pour préparer une solution de revêtement de particules de dioxyde de titane.
- [0463] Un revêtement avec la solution de revêtement de particules de dioxyde de titane résultante est réalisé par un procédé à lit fluidisé pour obtenir des particules ayant une couche de couleur interne revêtue d'une couche de particules de dioxyde de titane.
- [0464] Ensuite, 300,0 g de gomme-laque sont dissous dans 3000 g d'éthanol pour préparer une solution de revêtement de la couche extérieure, qui est appliquée sur la couche de particules de dioxyde de titane ci-dessus pour obtenir une microcapsule à couleur changeante ayant une couche de particules de dioxyde de titane revêtue d'une couche extérieure.
- [0465] Exemple 2 : Préparation d'une microcapsule B ayant un revêtement intérieur de couleur brune et un revêtement extérieur de couleur blanche
- [0466] En utilisant les ingrédients et les contenus décrits dans le tableau ci-dessous, une microcapsule à couleur changeante ayant un noyau et 2 couches comme indiqué dans la [Fig.1] est préparée par un procédé à lit fluidisé (selon un procédé similaire à celui de l'exemple 1) :
- [0467] (1) Ingrédients : Grain du noyau - couche de couleur interne - couche de particules de TiO<sub>2</sub>

[0468] [Tableaux3]

Noyau	Mannitol	13,7 %
1 <sup>ère</sup> couche	Jaune Sunpuro	17,36 %
	Rouge Sunpuro	3,67 %
	Noir Sunpuro	0,61 %
	Lécithine	0,20 %
	Liant d'amidon de maïs	1,0 %
2 <sup>ème</sup> couche	Dioxyde de titane	qsp,100 %
	Lécithine	0,3 %
	Liant d'amidon de maïs	1,5 %

[0469] Les pourcentages indiquent le pourcentage en poids par rapport au poids total de la microcapsule.

[0470] Exemple 3 : Préparation de gels aqueux comprenant une microcapsule ayant un revêtement intérieur de couleur brune et un revêtement extérieur de couleur blanche

[0471] Les compositions de gel aqueux suivantes A, B et C selon l'invention ont été préparées.

[0472] [Tableaux1]

	A (invention)	A1 (comparatif)	B (invention)	B1 (comparatif)	C (invention)	C1 (comparatif)
YELLOW 5 / CI 19140	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
BLUE 1 / CI 42090	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
NIACINAMIDE	3	3	3	3	3	3
DIMÉTHICONE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ALCOOL DÉNAT.	3	3	3	3	3	3
GLYCÉRINE	7	7	7	7	7	7
DIACÉTATE DE GLUTAMATE DE TÉTRASODIUM	0,2375	0,2375	0,2375	0,2375	0,2375	0,2375
PHÉNOXYÉTHANOL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
POLYMÈRE RÉTICULÉ D'ACRYLATES DE SODIUM -2 (et) EAU (et) SILICE <sup>(1)</sup>	1	1				
CARBOMÈRE <sup>(2)</sup>			1	1		
TRIÉTHANOLAMINE			1	1		
POLYACRYLATE DE SODIUM <sup>(3)</sup>					1,5	1,5
Magic 30-BW0105 de KPT	3	3	3	3	3	3
ACIDE CAPRYLOYL SA- LICYLIQUE	0,3		0,3		0,3	
EAU / AQUA	Qsp.	Qsp.	Qsp.	Qsp.	Qsp	Qsp

[0473] (1) AQUAKEEP 10SH-NFC commercialisé par SUMITOMO SEIKA

[0474] (2) CARBOPOL ULTREZ 10 POLYMER commercialisé par LUBRIZOL

[0475] (3) COSMEDIA SP commercialisée par BASF

[0476] Les gels aqueux qui en résultent sont faciles à manipuler et à étaler sur la peau.

[0477] Évaluation de la capacité de diffusion de la couleur :

[0478] La diffusion de la couleur des compositions selon l'invention est évaluée visuellement en appliquant les compositions du tableau 1 sur la peau. 10µg de composition sont appliqués sur une zone de 4cm de diamètre sur l'avant-bras des testeurs. La composition est ensuite frottée lors de l'application par des rotations de 10 doigts.

[0479] Les compositions ont été testées immédiatement après leur préparation et leur mélange (T0), après 6 heures de stockage à température ambiante (T6), et après 16 heures de stockage à température ambiante (T16).

[0480] Les résultats sont les suivants :

[0481] [Tableaux2]

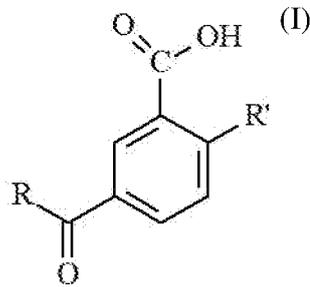
	Compositions A, B, C (selon l'invention)	Compositions A1, B1, C1 (comparatives)
T0	Diffusion de la couleur +/-	Diffusion de la couleur +/-
T6	Diffusion de la couleur +	Diffusion de la couleur +/-
T16	Diffusion de la couleur ++	Diffusion de la couleur +/-

[0482] Les compositions A, B et C ont permis d'obtenir une libération de la couleur à l'application, tout en préservant la stabilité des microcapsules et en assurant une bonne sensorialité sur la peau, tandis que les compositions comparatives A1, B1 et C1 n'ont pas permis d'obtenir une libération de la couleur sur la peau. En outre, à T6, aucune sensation d'inconfort n'a été ressentie lors de l'application des compositions selon l'invention, alors qu'une sensation de « frottement » a été ressentie à T0 ou avec les compositions comparatives, résultant principalement du fait que la couche externe des microcapsules n'est pas assez ramollie. Il en résulte également une absence/un défaut de libération de la couleur, par exemple un échec de la libération des pigments et de leur étalement des microcapsules sur la peau, résultant de l'échec de la cassure/rupture des microcapsules lors de l'application.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition changeant de couleur pour le soin et/ou le maquillage des matières kératineuses sous forme d'un gel aqueux comprenant au moins :
- a) une phase aqueuse ;
  - b) des microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s), lesdites microcapsules comprenant :
    - un noyau comprenant une matière organique,
    - au moins un revêtement stratifié entourant ledit noyau, le revêtement stratifié comprenant au moins un polymère, au moins un colorant, et avantageusement au moins un matériau à base de lipides ;
  - c) un composé d'acide salicylique et/ou un dérivé de celui-ci ;
  - d) un agent gélifiant hydrophile choisi parmi les agents gélifiants polymères synthétiques, les agents gélifiants polymères naturels ou d'origine naturelle, les silicates mixtes et les silices fumées, et des mélanges de ceux-ci ; et
  - e) un monoalcool choisi parmi l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol.
- [Revendication 2] Composition changeant de couleur selon la revendication 1, dans laquelle :
- le noyau de microcapsules contenant un (des) colorant(s) libérable(s), comprend au moins un monosaccharide ou ses dérivés comme ladite matière organique, en particulier un monosaccharide-polyol avantageusement choisi parmi le mannitol, l'érythritol, le xylitol, le sorbitol et des mélanges de ceux-ci, de préférence le mannitol ; et
  - le revêtement stratifié entourant ledit noyau comprend au moins un (des) polymère(s) hydrophile(s) choisi(s) dans le groupe constitué par des polysaccharides et des dérivés, de préférence ceux comprenant un type d'ose ou plusieurs types d'ose, de préférence plusieurs types d'ose comprenant au moins des unités D-glucose, en particulier l'amidon et des dérivés, la cellulose ou des dérivés, et de manière davantage préférée l'amidon et des dérivés ;
- et dans laquelle ladite composition changeant de couleur comprend de 0,1 % à 25 % en poids, de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et notamment entre 1 et 10 % en poids de microcapsules par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 3] Composition changeant de couleur selon l'une quelconque des reven-

dications précédentes, dans laquelle ledit composé d'acide salicylique est avantageusement choisi parmi l'acide salicylique et les composés de formule (I) ci-dessous :



dans laquelle :

- le radical R désigne une chaîne aliphatique saturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, contenant de 2 à 22, de préférence de 3 à 11, atomes de carbone ; une chaîne insaturée contenant de 2 à 22, de préférence de 3 à 17, atomes de carbone comportant une ou plusieurs doubles liaisons éventuellement conjuguées ; un noyau aromatique lié au radical carbonyle directement ou par l'intermédiaire de chaînes aliphatiques saturées ou insaturées contenant de 2 à 7 atomes de carbone ; lesdits groupes pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants, identiques ou différents, choisis parmi (a) les atomes d'halogène, (b) le groupe trifluorométhyle, (c) les groupes hydroxyle sous forme libre ou estérifiés par un acide contenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou (d) une fonction carboxyle sous forme libre ou estérifiée par un alcool inférieur contenant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- R' est un groupe hydroxyle ;
- et ainsi que les sels de ceux-ci dérivés d'une base inorganique ou organique.

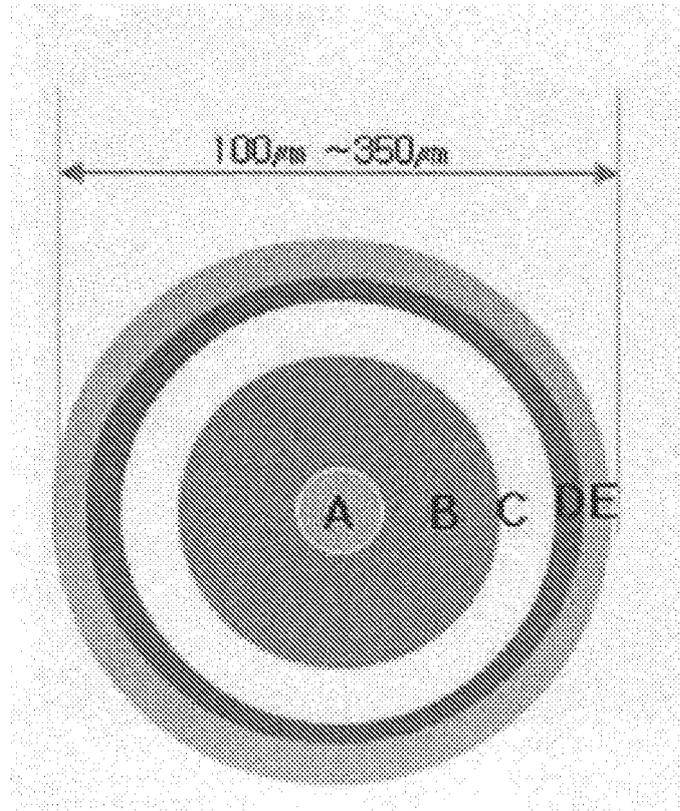
[Revendication 4] Composition cosmétique changeant de couleur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé de formule (I) est choisi dans la liste constituée par l'acide 5-n-octanoylsalicylique (ou acide capryloylsalicylique) ; l'acide 5-n-décanoylsalicylique ; l'acide 5-n-dodécanoyl-salicylique ; l'acide 5-n-heptyloxysalicylique, et les sels correspondants de ceux-ci.

[Revendication 5] Composition cosmétique changeant de couleur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité dudit composé d'acide salicylique est dans une plage allant de 0,1 % à 10 % en poids, de préférence allant de 0,15 % à 5 % en poids et préférentiellement allant de 0,20 % à 3 % en poids, et le plus préférentiellement allant de

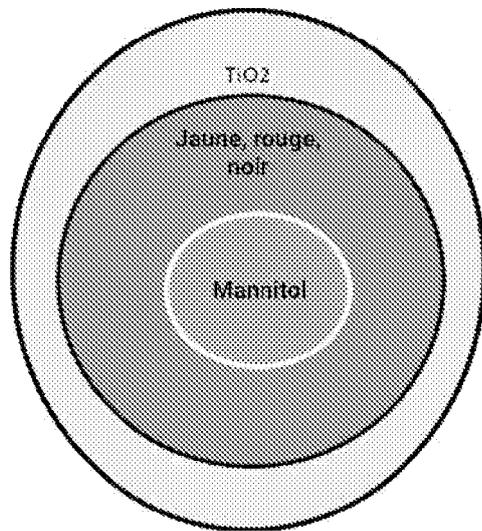
- 0,25 % à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 6] Composition cosmétique changeant de couleur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit agent gélifiant hydrophile est un agent gélifiant naturel ou d'origine naturelle, choisi parmi des polysaccharides amylicés et des polysaccharides non amylicés, ou un agent gélifiant polymère synthétique, choisi parmi des agents gélifiants polymères synthétiques particuliers, des agents gélifiants polymères synthétiques non particuliers comprenant des polymères associatifs, des polyacrylamides et des polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique et des polymères carboxyviniliques modifiés ou non modifiés, et dans laquelle ledit agent gélifiant hydrophile est présent en une quantité de 0,001 % à 20 %, de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids, plus préférentiellement de 0,5 % à 2,5 % en poids, et mieux encore de 1 % à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 7] Composition cosmétique changeant de couleur selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit monoalcool est présent en une quantité d'au moins 0,5 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, de préférence d'au moins 2 % en poids, de manière davantage préférée de 0,5 % à 40 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids, de préférence de 2 % à 15 % en poids, de préférence de 2,5 % à 10 % en poids, de préférence de 3 % à 8 % en poids, de préférence de 4 à 8 % en poids de monoalcool par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 8] Composition cosmétique changeant de couleur selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un polyol choisi dans le groupe constitué par le glycérol et les glycols, de préférence le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, l'éthylhexylglycérine, le caprylyl glycol, les éthers de glycol, de préférence le mono-, di- ou tripropylène glycol d'un éther d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou le mono-, di- ou triéthylène glycol d'un éther d'alkyle (en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), et des mélanges de ceux-ci, de manière davantage préférée le polyol est le glycérol, dans laquelle ledit au moins un polyol est présent en une quantité d'au moins 0,5 %, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids, de préférence de 4 à 8 % en poids de polyol(s) et/ou de glycols par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 9] Composition cosmétique changeant de couleur selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un actif cosmétique et/ou dermatologique.
- [Revendication 10] Procédé cosmétique de soin et/ou de maquillage des matières kératineuses, comprenant l'application sur lesdites matières kératineuses, notamment sur la peau, d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 892695**  
**FR 2104133**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 9 675 533 B2 (OREAL [FR]) 13 juin 2017 (2017-06-13) * colonne 1, lignes 6-26; revendications 1-14; exemples 2-3 * * colonne 3, ligne 1 - colonne 5, ligne 37 * -----	1-10	A61Q1/02 A61K8/11 A61K8/35 A61K8/81 A61K8/34
X	US 9 662 283 B2 (OREAL [FR]) 30 mai 2017 (2017-05-30) * exemples 4-5 * * page 3, ligne 21 - page 4, ligne 6 * -----	1-10	
A	EP 2 774 603 A1 (ORÉAL L [FR]) 10 septembre 2014 (2014-09-10) * le document en entier * -----	1-10	
A	US 9 889 073 B2 (OREAL [FR]) 13 février 2018 (2018-02-13) * colonne 31, ligne 40 - colonne 34, ligne 10 * -----	1-10	
A	EP 3 137 048 B1 (OREAL [FR]) 12 février 2020 (2020-02-12) * le document en entier * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche <b>17 décembre 2021</b>		Examineur <b>Nopper, Agathe</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2104133 FA 892695**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-12-2021**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>US 9675533</b>	<b>B2</b>	<b>13-06-2017</b>	<b>BR 112014017516 A2</b>	<b>13-06-2017</b>
			<b>EP 2804577 A1</b>	<b>26-11-2014</b>
			<b>JP 2015505317 A</b>	<b>19-02-2015</b>
			<b>KR 20140113728 A</b>	<b>24-09-2014</b>
			<b>US 2014356403 A1</b>	<b>04-12-2014</b>
			<b>WO 2013106996 A1</b>	<b>25-07-2013</b>
			<b>WO 2013107353 A1</b>	<b>25-07-2013</b>
-----				
<b>US 9662283</b>	<b>B2</b>	<b>30-05-2017</b>	<b>BR 112014017514 A2</b>	<b>13-06-2017</b>
			<b>EP 2804578 A1</b>	<b>26-11-2014</b>
			<b>JP 2015505316 A</b>	<b>19-02-2015</b>
			<b>JP 2018135385 A</b>	<b>30-08-2018</b>
			<b>KR 20140113729 A</b>	<b>24-09-2014</b>
			<b>US 2014356402 A1</b>	<b>04-12-2014</b>
			<b>WO 2013107000 A1</b>	<b>25-07-2013</b>
<b>WO 2013107350 A1</b>	<b>25-07-2013</b>			
-----				
<b>EP 2774603</b>	<b>A1</b>	<b>10-09-2014</b>	<b>CN 105025875 A</b>	<b>04-11-2015</b>
			<b>EP 2774603 A1</b>	<b>10-09-2014</b>
			<b>EP 2964186 A1</b>	<b>13-01-2016</b>
			<b>ES 2711360 T3</b>	<b>03-05-2019</b>
			<b>JP 6442420 B2</b>	<b>19-12-2018</b>
			<b>JP 2016513624 A</b>	<b>16-05-2016</b>
			<b>KR 20150126897 A</b>	<b>13-11-2015</b>
			<b>US 2016015610 A1</b>	<b>21-01-2016</b>
<b>WO 2014136060 A1</b>	<b>12-09-2014</b>			
-----				
<b>US 9889073</b>	<b>B2</b>	<b>13-02-2018</b>	<b>CN 105007989 A</b>	<b>28-10-2015</b>
			<b>CN 109498468 A</b>	<b>22-03-2019</b>
			<b>EP 2774597 A1</b>	<b>10-09-2014</b>
			<b>EP 2964336 A2</b>	<b>13-01-2016</b>
			<b>ES 2693468 T3</b>	<b>11-12-2018</b>
			<b>KR 20150123927 A</b>	<b>04-11-2015</b>
			<b>US 2016015611 A1</b>	<b>21-01-2016</b>
<b>WO 2014136061 A2</b>	<b>12-09-2014</b>			
-----				
<b>EP 3137048</b>	<b>B1</b>	<b>12-02-2020</b>	<b>CN 106470659 A</b>	<b>01-03-2017</b>
			<b>EP 2939655 A1</b>	<b>04-11-2015</b>
			<b>EP 3137048 A1</b>	<b>08-03-2017</b>
			<b>ES 2779251 T3</b>	<b>14-08-2020</b>
			<b>JP 6742247 B2</b>	<b>19-08-2020</b>
			<b>JP 2017514823 A</b>	<b>08-06-2017</b>
			<b>KR 20160147028 A</b>	<b>21-12-2016</b>
			<b>US 2017042774 A1</b>	<b>16-02-2017</b>
<b>WO 2015166454 A1</b>	<b>05-11-2015</b>			
-----				