

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication : **3 127 691**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : **21 10395**  
⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/06 (2020.12), A 61 K 8/25, A 61 Q 17/04**

①②

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION DE TYPE E/H COMPRENANT UN FILTRE UV ORGANIQUE ET UNE SILICE HYDROPHOBE SPHÉRIQUE.

②② Date de dépôt : 01.10.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 07.04.23 Bulletin 23/14.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 19.04.24 Bulletin 24/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : *SUGA (HAMZAKI) Tomomi.*

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

⑦④ Mandataire(s) : *Lavoix.*

FR 3 127 691 - B1



## Description

### **Titre de l'invention : COMPOSITION DE TYPE E/H COMPRENANT UN FILTRE UV ORGANIQUE ET UNE SILICE HYDROPHOBE SPHÉRIQUE**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention concerne une composition, sous la forme d'une émulsion E/H, incluant un (des) filtre(s) UV organique(s) et une (des) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s).

#### **contexte de l'art**

[0002] En général, les filtres UV sont utilisés pour assurer une protection contre les rayons UV (ultraviolets). De nombreuses compositions antisolaire destinées à protéger la peau des UV-A et/ou des UV-B ont été proposées à ce jour.

[0003] Ces compositions antisolaire se présentent souvent sous la forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile, de gels, ou de produits non aqueux qui contiennent, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres UV insolubles et/ou solubles dans les graisses et/ou hydrosolubles, organiques et/ou inorganiques, capables d'absorber sélectivement le rayonnement UV nocif. Ces filtres UV et leurs quantités sont choisis en fonction de l'indice de protection solaire (SPF) souhaité.

[0004] Le SPF exprime mathématiquement le rapport entre la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec l'agent de protection UV et la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans l'agent de protection UV.

[0005] Il existe un besoin pour des compositions ayant un SPF plus élevé qui peut être représenté par une absorbance plus élevée des UV de la composition.

#### **divulgaration de l'invention**

[0006] D'autre part, l'utilisation d'un filtre UV organique dans une composition, telle qu'une composition antisolaire, rend la composition difficile à étaler, et confère une sensation de lourdeur lors de l'utilisation de la composition.

[0007] Ainsi, un objectif de la présente invention est de fournir une composition, sous la forme d'une émulsion E/H, qui inclut un (des) filtre(s) UV organique(s) mais qui peut être facilement étalée, tout en améliorant l'absorbance des UV par la composition.

[0008] L'objectif ci-dessus de la présente invention peut être atteint par une composition, sous la forme d'une émulsion E/H, comprenant :

[0009] (a) au moins un filtre UV organique ;

[0010] (b) au moins une silice hydrophobe sphérique ; et

[0011] (c) de l'eau.

- [0012] Le (a) filtre UV organique peut être choisi dans le groupe consistant en méthoxydi-benzoylméthane de butyle, méthoxycinnamate d'éthylhexyle, homosalate, salicylate d'éthylhexyle, octocrylène, benzophénone-3, benzophénone-4, benzophénone-5, 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate de n-hexyle, 1,1'-(1,4-pipérazinediyl)bis[1-[2-[4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzoyl]phényl]-méthane 4-méthylbenzylidène camphre, éthylhexyl triazone, bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, diéthylhexyl butamido triazone, 2,4,6-tris(dinéopentyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine, 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, 2,4-bis-(4'-aminobenzalmalonate de n-butyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyloxy]-disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine, 2,4,6-tris-(di-phényl)-triazine, 2,4,6-tris-(ter-phényl)-triazine, méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol, drométrizole trisiloxane, polysilicone-15, 4'-méthoxybenzalmalonate de dinéopentyle, 1,1-dicarboxy(2,2'-diméthylpropyl)-4,4-diphénylbutadiène, 2,4-bis[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phényl)imino]-6-(2-éthylhexyl)imino-1,3,5-triazine, méthosulfate de camphre benzalkonium et des mélanges de ceux-ci.
- [0013] La quantité du (des) (a) filtre(s) UV organique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 1% à 40% en poids, de préférence de 5% à 35% en poids, et de manière davantage préférée de 10% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0014] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une circularité moyenne déterminée par un procédé d'analyse d'image de 0,8 ou plus, et de préférence de 0,82 ou plus.
- [0015] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une capacité d'absorption d'huile, mesurée au point humide, de 2 ml/g ou plus, de préférence de 3 ml/g ou plus, de manière davantage préférée de 4 ml/g ou plus, et de manière préférée entre toutes de 5 ml/g ou plus.
- [0016] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une surface spécifique déterminée par le procédé BET de 200 m<sup>2</sup>/g ou plus, de préférence de 400 m<sup>2</sup>/g ou plus, et de manière davantage préférée de 500 m<sup>2</sup>/g ou plus.
- [0017] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir un volume de pores déterminé par le procédé BJH de 1 ml/g ou plus, de préférence 2 ml/g ou plus, et de manière davantage préférée 3 ml/g ou plus.
- [0018] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir un rayon de pore maximal déterminé par le procédé BJH de 5 nm ou plus, de préférence de 10 nm ou plus, et de manière davantage préférée de 12 nm ou plus.
- [0019] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une taille moyenne de particules de 0,5 µm à 30 µm, de préférence de 1 µm à 20 µm, et de manière davantage préférée de 2 µm à 15 µm.

- [0020] La quantité de la (des) (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,1 % à 15 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, et de manière davantage préférée de 1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0021] Le rapport pondéral de la quantité de (a) filtre(s) UV sur la quantité de (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 3 à 35, de préférence de 5 à 30, et de manière davantage préférée de 10 à 25.
- [0022] La composition selon la présente invention peut en outre comprendre (d) au moins une huile qui peut être choisie de préférence parmi huiles polaires, huiles non polaires et des mélanges de celles-ci, de manière davantage préférée parmi huiles hydrocarbonées, huiles de silicone, huiles d'ester et des mélanges de celles-ci, et de manière encore davantage préférée parmi isododécane, isohexadécane, diméthicone, sébacate de diisopropyle et des mélanges de ceux-ci.
- [0023] La composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique, de préférence une composition cosmétique pour la peau, et de manière davantage préférée une composition cosmétique de soin ou de maquillage de la peau.
- [0024] La présente invention concerne également un processus cosmétique pour une substance kératineuse telle que la peau, comprenant l'application sur la substance kératineuse de la composition selon la présente invention.
- [0025] La présente invention concerne également une utilisation de (b) au moins une silice hydrophobe sphérique dans une composition, sous la forme d'une émulsion E/H, comprenant (a) au moins un filtre UV organique, et (c) de l'eau, afin d'améliorer l'absorbance des UV de la composition et d'améliorer l'étalement de la composition.

### **Brève description des dessins**

- [0026] [Fig.1] La [Fig.1] montre un graphique de l'absorbance des UV de chacune des compositions selon les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 à 3.

### **Meilleur mode de réalisation de l'invention**

- [0027] Après des recherches diligentes, les inventeurs ont découvert qu'il est possible de fournir une composition, sous la forme d'une émulsion E/H, qui inclut un (des) filtre(s) UV organique(s) mais qui peut être facilement étalée, tout en améliorant l'absorbance des UV de la composition.
- [0028] Ainsi, la composition selon la présente invention se présente sous la forme d'une émulsion E/H et comprend :
- [0029] (a) au moins un filtre UV organique ;
- [0030] (b) au moins une silice hydrophobe sphérique ; et
- [0031] (c) de l'eau.
- [0032] La composition selon la présente invention peut fournir une absorbance des UV

améliorée ou renforcée, ce qui reflète une protection améliorée ou renforcée contre les rayons UV.

[0033] D'autre part, la composition selon la présente invention peut être facilement étalée sur une substance kératineuse telle que la peau, ce qui reflète une aptitude à l'étalement améliorée ou renforcée lors de l'utilisation de la composition.

[0034] Ainsi, la composition selon la présente invention peut être facilement étalée sur une substance kératineuse telle que la peau, tout en assurant une forte protection contre les UV.

[0035] De plus, la composition selon la présente invention peut capturer le sébum. Par conséquent, la composition selon la présente invention peut réduire la brillance sur une substance kératineuse telle que la peau, et peut rendre, par exemple, les rugosités de la peau telles que les pores et les rides moins visibles. En conséquence, la composition selon la présente invention peut également fournir des effets optiques matifiants.

[0036] Ci-après, la composition, le processus et similaires selon la présente invention seront expliqués de manière plus détaillée.

[0037] [Filtre UV organique]

[0038] La composition selon la présente invention comprend (a) au moins un filtre UV organique. Si deux (a) filtres UV organiques ou plus sont utilisés, ils peuvent être identiques ou différents.

[0039] Le filtre (a) UV organique peut être hydrophobe ou insoluble dans l'eau. Le (a) filtre UV organique peut fonctionner comme un ingrédient huileux. Ainsi, le (a) filtre UV organique peut constituer une phase continue ou externe d'une composition de type E/H.

[0040] Le (a) filtre UV organique peut être actif dans la région UV-A et/ou UV-B. Le (a) filtre UV organique peut être lipophile ou soluble dans l'huile.

[0041] Le (a) filtre UV organique peut être solide ou liquide. Les termes « solide » et « liquide » signifient solide et liquide, respectivement, à 25°C sous 1 atm.

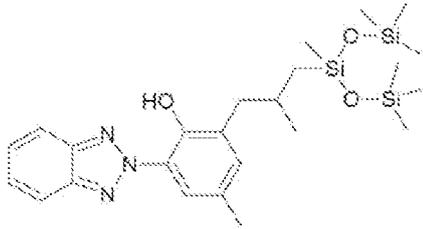
[0042] Le (a) filtre UV organique peut être choisi dans le groupe consistant en composés an-thraniliques ; composés dibenzoylméthane ; composés cinnamiques ; composés sali-cyliques ; composés camphrés ; composés benzophénone ; composés  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; composés triazine ; composés benzotriazole ; composés benzal-malonate ; composés benzimidazole ; composés imidazoline ; composés bis-benzoazole ; composés acide p-aminobenzoïque (PABA) ; composés mé-thylènebis(hydroxyphénylbenzotriazole) ; composés benzoxazole ; polymères filtres et silicones filtres ; dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ; composés 4,4-diarylbutadiène ; guaiazulène et des dérivés de celui-ci ; rutine et des dérivés de celle-ci ; et des mélanges de ceux-ci.

[0043] On peut citer, à titre d'exemple de filtre(s) UV organique(s), ceux désignés ci-

dessous sous leur dénomination INCI, et des mélanges de ceux-ci.

- [0044] - Composés anthraniliques : menthyl anthranilate, commercialisé sous la marque « Neo Heliopan MA » par Haarmann and Reimer.
- [0045] - Composés dibenzoylméthane : butyl methoxydibenzoylmethane, commercialisé notamment sous la marque « Parsol 1789 » par Hoffmann-La Roche ; et isopropyl dibenzoylmethane.
- [0046] - Composés cinnamiques : ethylhexyl methoxycinnamate, commercialisé notamment sous la marque « Parsol MCX » d'Hoffmann-La Roche ; isopropyl methoxycinnamate ; isopropoxy methoxycinnamate ; isoamyl methoxycinnamate, commercialisé sous la marque « Neo Heliopan E 1000 » par Haarmann and Reimer ; cinoxate (2-ethoxyethyl-4-methoxy cinnamate) ; DEA methoxycinnamate ; diisopropyl methylcinnamate ; glyceryl ethylhexanoate dimethoxycinnamate.
- [0047] - Composés salicyliques : homosalate (homomenthyl salicylate), commercialisé sous la marque « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries ; ethylhexyl salicylate, commercialisé sous la marque « Neo Heliopan OS » par Haarmann and Reimer ; glycol salicylate ; butyloctyl salicylate ; phenyl salicylate ; dipropyleneglycol salicylate, commercialisé sous la marque « Dipsal » par Scher ; et TEA salicylate, commercialisé sous la marque « Neo Heliopan TS » par Haarmann and Reimer.
- [0048] - Composés au camphre, en particulier les dérivés du benzylidène camphre : 3-benzylidene camphor, fabriqué sous la marque « Mexoryl SD » par Chimex ; 4-methylbenzylidene camphor, commercialisé sous la marque « Eusolex 6300 » par Merck ; benzylidene camphor sulfonic acid, fabriqué sous la marque « Mexoryl SL » par Chimex ; camphor benzalkonium methosulfate, fabriqué sous la marque « Mexoryl SO » par Chimex ; et polyacrylamidomethyl benzylidene camphor, fabriqué sous la marque « Mexoryl SW » par Chimex.
- [0049] - Composés de benzophénone : benzophenone-1 (2,4-dihydroxybenzophenone), commercialisée sous la marque « Uvinul 400 » par BASF ; benzophenone-2 (tetrahydroxybenzophenone), commercialisée sous la marque « Uvinul D50 » par BASF ; benzophenone-3 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone) ou oxybenzone, commercialisée sous la marque « Uvinul M40 » par BASF ; benzophenone-4 (hydroxymethoxy benzophenone sulfonic acid), commercialisée sous la marque « Uvinul MS40 » par BASF ; benzophenone-5 (sodium hydroxymethoxy benzophenone sulfonate) ; benzophenone-6 (dihydroxy dimethoxy benzophenone) ; commercialisé sous la marque « Helisorb 11 » par Norquay ; benzophenone-8, commercialisé sous la marque « Spectra-Sorb UV-24 » par American Cyanamid ; benzophenone-9 (disodium dihydroxy dimethoxy benzophenonedisulfonate), commercialisé sous la marque « Uvinul DS-49 » par BASF ; benzophenone-12, et n-hexyl 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate (UVINUL A+ par BASF).

- [0050] - Composés  $\beta,\beta$ -diphénylacrylates : octocrylene, commercialisé notamment sous la marque « Uvinul N539 » par BASF ; et Etocrylene, commercialisé notamment sous la marque « Uvinul N35 » par BASF.
- [0051] - Composés de triazine : diethylhexyl butamido triazone, commercialisée sous la marque « Uvasorb HEB » par Sigma 3V ; 2,4,6-tris(dineopentyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine, bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine commercialisée sous la marque « TINOSORB S » par CIBA GEIGY, et ethylhexyl triazone commercialisé sous la marque « UVINUL T150 » par BASF.
- [0052] - Composés de benzotriazole, en particulier les dérivés du phénylbenzotriazole : 2-(2H-benzotriazole-2-yl)-6-dodecyl-4-methylpheno, ramifiés et linéaires ; et ceux décrits dans USP 5240975.
- [0053] - Composés de benzalmalonate : dineopentyl 4'-methoxybenzalmalonate, et polyorganosiloxane comprenant des groupes fonctionnels benzalmalonate, comme polysilicone-15, commercialisé sous la marque « Parsol SLX » par Hoffmann-LaRoche.
- [0054] - Composés de benzimidazole, en particulier, les dérivés du phénylbenzimidazole.
- [0055] - Composés d'imidazoline : ethylhexyl dimethoxybenzylidene dioxoimidazoline propionate.
- [0056] - Composés bis-benzoazole : les dérivés tels que décrits dans EP-669 323 et le brevet américain n° 2 463 264.
- [0057] - Composés acide para-aminobenzoïque : PABA (p-aminobenzoic acid), ethyl PABA, ethyl dihydroxypropyl PABA, pentyl dimethyl PABA, ethylhexyl dimethyl PABA, commercialisé notamment sous la marque « Escalol 507 » par ISP, glyceryl PABA, PEG-25 PABA, commercialisé sous la marque « Uvinul P25 » par BASF.
- [0058] - Composés méthylène bis-(hydroxyphénylbenzotriazole), tels que 2,2'-methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol] commercialisé sous forme solide sous la marque « Mixxim BB/200 » par Fairmount Chemical, 2,2'-methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol] commercialisé sous forme micronisée en dispersion aqueuse sous la marque « Tinosorb M » par BASF, ou sous la marque « Mixxim BB/100 » par Fairmount Chemical, et les dérivés tels que décrits dans les brevets américains n° 5 237 071 et 5 166 355, GB-2 303 549, DE-197 26 184 et EP-893 119, et
- [0059] Drometrizole trisiloxane, commercialisé sous la marque « Silatrizole » par Rhodia Chimie ou « Mexoryl XL » par L'Oréal, tel que représenté ci-dessous.



- [0060] - Composés benzoxazole :
- 2,4-bis[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phényl)imino]-6-(2-éthylhexyl)imino-1,3,5-triazine, commercialisé sous la marque Uvasorb K2A par Sigma 3V.
- [0061] - Polymères filtres et silicones filtres : les silicones décrits dans WO 93/04665.
- [0062] - Dimères dérivés de l' $\alpha$ -alkylstyrène : les dimères décrits dans DE-19855649.
- [0063] - Composés 4,4-diarylbutadiène :
- 1,1-dicarboxy(2,2'-diméthylpropyl)-4,4-diphénylbutadiène.
- [0064] Il est préférable que le(s) filtre(s) UV organique(s) soit(ent) choisi(s) dans le groupe consistant en :
- [0065] méthoxydibenzoylméthane de butyle, méthoxycinnamate d'éthylhexyle, homosalate, salicylate d'éthylhexyle, octocrylène, benzophénone-3, benzophénone-4, benzophénone-5, 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate de n-hexyle, 1,1'-(1,4-pipérazinediyl)bis[1-[2-[4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzoyl]phényl]-méthanolone 4-méthylbenzylidène camphre, éthylhexyl triazone, bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, diéthylhexyl butamido triazone, 2,4,6-tris(dinéopentyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine, 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, 2,4-bis-(4'-aminobenzalmalonate de n-butyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyloxy]-disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine, 2,4,6-tris-(di-phényl)-triazine, 2,4,6-tris-(ter-phényl)-triazine, méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol, drométrizole trisiloxane, polysilicone-15, 4'-méthoxybenzalmalonate de dinéopentyle, 1,1-dicarboxy(2,2'-diméthylpropyl)-4,4-diphénylbutadiène, 2,4-bis[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phényl)imino]-6-(2-éthylhexyl)imino-1,3,5-triazine, méthosulfate de camphre benzalkonium et des mélanges de ceux-ci.
- [0066] La quantité du (des) (a) filtre(s) UV organique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % en poids ou plus, de préférence de 5 % en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 10 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0067] La quantité du (des) (a) filtre(s) UV organique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 40% en poids ou moins, de préférence de 35% en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 30% en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

- [0068] La quantité du (des) (a) filtre(s) UV organique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % à 40 % en poids, de préférence de 5 % à 35 % en poids, et de manière davantage préférée de 10 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0069] [Silice hydrophobe sphérique].
- [0070] La composition selon la présente invention comprend (b) au moins une silice sphérique hydrophobe. Si deux (b) silices hydrophobes sphériques ou plus sont utilisées, elles peuvent être identiques ou différentes.
- [0071] Il est préférable que la (b) silice hydrophobe sphérique soit poreuse. En d'autres termes, il est préférable que la (b) silice hydrophobe sphérique soit un aérogel.
- [0072] Les aérogels sont des matériaux à haute porosité. Dans le présent document, les aérogels de silice font référence à une silice solide avec une structure poreuse généralement obtenue en remplaçant un milieu inclus dans les gels de silice humides par de l'air en les séchant tout en conservant la structure de réseau solide de la silice. La porosité représente la quantité d'air contenue dans le volume apparent d'un matériau en pourcentage volumique. La (b) silice hydrophobe sphérique qui se présente sous la forme d'un aérogel peut avoir une porosité de 60% ou plus, de préférence de 70% ou plus, et de manière davantage préférée de 80% ou plus.
- [0073] La (b) silice hydrophobe sphérique se présente sous la forme de particules. La (b) silice hydrophobe sphérique est caractérisée en ce que la forme de chacune des particules est sphérique. Grâce à cette forme sphérique, la (b) silice hydrophobe sphérique peut offrir un bon lissage. Le degré de sphéricité de la (b) silice hydrophobe sphérique peut être déterminé par une circularité moyenne.
- [0074] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une circularité moyenne de 0,8 ou plus, et de préférence de 0,82 ou plus. La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une circularité moyenne de moins de 1, de préférence de 0,99 ou moins, de manière davantage préférée de 0,98 ou moins, de manière encore davantage préférée de 0,97 ou moins, toujours de manière encore davantage préférée de 0,96 ou moins, et de manière préférée entre toutes de 0,95 ou moins.
- [0075] La « circularité moyenne » peut être déterminée par un procédé d'analyse d'image. En particulier, la « circularité moyenne » peut être une moyenne arithmétique de la circularité obtenue par analyse d'image d'une image de microscope électronique à balayage (MEB) de pas moins de 2 000 particules observées à un grossissement de 1 000 par détection d'électrons secondaires en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB).
- [0076] La « circularité » de chaque particule est une valeur déterminée par la formule suivante :
- [0077]  $C = 4\pi S / L^2$

[0078] dans laquelle C représente la circularité, S représente la surface (surface projetée) de la particule dans l'image, et L représente la longueur de la périphérie (périmètre) de la particule dans l'image. Lorsque la circularité moyenne s'approche de 1, la forme de chacune des particules devient plus sphérique.

[0079] Pour la (b) silice hydrophobe sphérique, le terme « hydrophobe » signifie que les particules de silice sont difficiles à disperser dans l'eau. Plus spécifiquement, ce terme signifie qu'une phase de particules de silice et une phase aqueuse sont complètement séparées après que 1 g de particules de silice et 100 g d'eau échangeuse d'ions ont été ajoutés dans une bouteille, que la bouteille a été agitée ou remuée pendant dix secondes ou plus, et que la bouteille a été laissée au repos. Par conséquent, dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, la (b) silice hydrophobe sphérique ne présente pas de propriété d'absorption d'eau.

[0080] La (b) silice hydrophobe sphérique qui peut être utilisée selon la présente invention est de préférence de type silice silylée (nom INCI : silica silylate). De manière préférée entre toutes, la (b) silice hydrophobe sphérique peut être celle décrite dans les documents JP-A-2014-088307, JP-A-2014-218433, ou JP-A-2018-177620.

[0081] Le caractère hydrophobe peut être obtenu en faisant réagir un agent hydrophobisant avec un groupe silanol représenté par la formule suivante existant à la surface de la silice :

[0082]  $\equiv\text{Si-OH}$

[0083] dans laquelle le symbole «  $\equiv$  » représente les trois valences restantes de l'atome de Si,

[0084] convertissant ainsi le groupe silanol en un groupe représenté par la formule suivante :

[0085]  $(\equiv\text{Si-O})_{(4-n)}\text{SiR}_n$

[0086] dans laquelle n est un nombre entier de 1 à 3 ; chaque R est indépendamment un groupe hydrocarbyle ; et deux R ou plus peuvent être identiques ou différents les uns des autres lorsque n est égal à 2 ou plus.

[0087] L'agent hydrophobisant peut être un agent de silylation. Par conséquent, selon un mode de réalisation préféré, dans la (b) silice hydrophobe sphérique, les particules de silice peuvent être modifiées en surface par silylation. À titre d'exemples d'agents de silylation, on peut citer un agent de traitement ayant l'une des formules (1) à (3) suivantes.

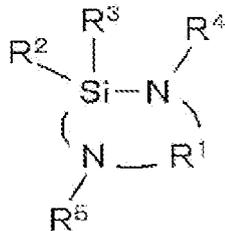
[0088] Formule (1) :

[0089]  $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$

[0090] dans laquelle n représente un nombre entier de 1 à 3 ; R représente un groupe hydrocarbyle ; X représente un groupe (c'est-à-dire un groupe partant) qui peut quitter une molécule par clivage de la liaison avec l'atome de Si dans une réaction avec un composé ayant un groupe hydroxyle ; chaque R peut être différent lorsque n est égal ou

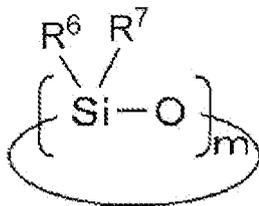
supérieur à 2 ; et chaque X peut être différent lorsque n est égal ou inférieur à 2.

[0091] Formule (2) :



[0092] dans laquelle R<sup>1</sup> représente un groupe alkylène ; R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent indépendamment un groupe hydrocarbyle ; et R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle.

[0093] Formule (3) :



[0094] dans laquelle R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent indépendamment un groupe hydrocarbyle ; m représente un nombre entier de 3 à 6 ; chaque R<sup>6</sup> peut être différent lorsqu'il y a deux R<sup>6</sup> ou plus ; et chaque R<sup>7</sup> peut être différent lorsqu'il y a deux R<sup>7</sup> ou plus.

[0095] Dans la formule (1) ci-dessus, R est un groupe hydrocarbyle, de préférence un groupe hydrocarbyle ayant un nombre de carbone de 1 à 10, de manière davantage préférée un groupe hydrocarbyle ayant un nombre de carbone de 1 à 4, et tout particulièrement de préférence un groupe méthyle.

[0096] Comme exemples du groupe partant représenté par X, on peut mentionner des atomes d'halogène tels que le chlore et le brome ; des groupes alcoxy tels qu'un groupe méthoxy et un groupe éthoxy ; des groupes représentés par -NH-SiR<sub>3</sub> (où la définition de R est la même que celle de R dans la formule (1)).

[0097] Des exemples spécifiques de l'agent hydrophobe représenté par la formule (1) ci-dessus incluent : chlorotriméthylsilane, dichlorodiméthylsilane, trichlorométhylsilane, monométhyltriméthoxysilane, monométhyltriéthoxysilane et hexaméthylidisilazane.

[0098] De manière préférée entre toutes, chlorotriméthylsilane, dichlorodiméthylsilane, trichlorométhylsilane et/ou hexaméthylidisilazane peuvent être utilisés du point de vue de la réactivité favorable.

[0099] Le nombre de liaisons de l'atome de Si avec le groupe silanol sur le cadre de la silice varie en fonction du nombre (4-n) du groupe partant X. Par exemple, si n est égal à 2, la liaison suivante se produira :

[0100]  $(\equiv\text{Si-O})_2\text{SiR}_2$ .

- [0101] Si  $n$  est égal à 3, la liaison suivante se produira :
- [0102]  $\equiv\text{Si-O-SiR}_3$ .
- [0103] De cette manière, les groupes silanol peuvent être silylés, et ainsi l'hydrophobisation peut être réalisée.
- [0104] Dans la formule (2) ci-dessus,  $R^1$  peut être un groupe alkylène, de préférence un groupe alkylène ayant un nombre de carbone de 2 à 8, et notamment un groupe alkylène ayant un nombre de carbone de 2 à 3.
- [0105] Dans la formule (2) ci-dessus,  $R^2$  et  $R^3$  représentent indépendamment un groupe hydrocarbyle, et les mêmes groupes préférables que ceux de  $R$  dans la formule (1) peuvent être donnés.  $R^4$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle, et lorsqu'il s'agit d'un groupe hydrocarbyle, les mêmes groupes préférables que ceux de  $R$  dans la formule (1) ci-dessus peuvent être donnés. Lorsqu'un gel de silice est traité avec le composé (silazane cyclique) représenté par la formule (2), le clivage des liaisons Si-N se produira par la réaction avec les groupes silanol, et donc la liaison suivante se produira à la surface de la structure de silice dans le gel :
- [0106]  $(\equiv\text{Si-O-})_2\text{SiR}^2\text{R}^3$ .
- [0107] De cette façon, le groupe silanol peut également être silylé par les silazanes cycliques de la formule (2) ci-dessus, et ainsi l'hydrophobisation peut être effectuée.
- [0108] Des exemples spécifiques de silazanes cycliques représentés par la formule (3) ci-dessus incluent l'hexaméthylcyclotrisilazane et l'octaméthylcyclotétrasilazane.
- [0109] Dans la formule (3) ci-dessus,  $R^6$  et  $R^7$  sont indépendamment un groupe hydrocarbyle, et les mêmes groupes préférables que ceux de  $R$  dans la formule (2) ci-dessus peuvent être donnés.  $m$  représente un nombre entier de 3 à 6. Lorsqu'un gel de silice est traité avec le composé (siloxane cyclique) représenté par la formule (3), la liaison suivante se produit à la surface de la structure de silice dans le gel :
- [0110]  $(\equiv\text{Si-O-})_2\text{SiR}^6\text{R}^7$ .
- [0111] De cette façon, les groupes silanol peuvent également être silylés par les siloxanes cycliques de la formule (3) ci-dessus, et ainsi l'hydrophobisation peut être effectuée.
- [0112] Des exemples spécifiques de siloxanes cycliques représentés par la formule (3) ci-dessus incluent hexaméthylcyclotrisiloxane, octaméthylcyclotétrasiloxane et le décacéthylcyclopentasiloxane.
- [0113] La (b) silice hydrophobe sphérique peut être préparée en produisant un sol de silice, en transformant le sol en un gel, en vieillissant le gel, en lavant le gel vieilli, en remplaçant l'eau dans le gel lavé par un solvant, en traitant le gel avec un agent d'hydrophobisation et en teignant la silice hydrophobisée.
- [0114] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une surface spécifique déterminée par le procédé BET de 200 m<sup>2</sup>/g ou plus, de préférence 400 m<sup>2</sup>/g ou plus, et de manière davantage préférée 500 m<sup>2</sup>/g ou plus, et/ou peut avoir une surface spécifique dé-

terminée par le procédé BET de 1 200 m<sup>2</sup>/g ou moins, de préférence 1 000 m<sup>2</sup>/g ou moins, et de manière davantage préférée 800 m<sup>2</sup>/g ou moins.

- [0115] Dans la présente invention, la « surface spécifique déterminée par le procédé BET » signifie une valeur déterminée par : le séchage d'un échantillon à mesurer à 200°C pendant pas moins de trois heures sous une pression réduite de pas plus de 1 kPa ; ensuite, la mesure d'une isotherme d'adsorption du seul côté de l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide ; et l'analyse de l'isotherme d'adsorption par le procédé BET. La plage de pression utilisée pour l'analyse est une pression relative de 0,1 à 0,25.
- [0116] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir un volume de pores déterminé par le procédé BJH de 1 ml/g ou plus, de préférence 2 ml/g ou plus, et de manière davantage préférée 3 ml/g ou plus, et/ou peut avoir un volume de pores déterminé par le procédé BJH de 10 ml/g ou moins, de préférence 8 ml/g ou moins, et de manière davantage préférée 7 ml/g ou moins.
- [0117] La (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir un rayon de pore maximal déterminé par le procédé BJH de 5 nm ou plus, de préférence 10 nm ou plus, et de manière davantage préférée 12 nm ou plus, et/ou peut avoir un rayon de pore maximal déterminé par le procédé BJH de 50 nm ou moins, de préférence 40 nm ou moins, et de manière davantage préférée 30 nm ou moins.
- [0118] Le « volume de pore déterminé par le procédé BJH » se réfère à un volume de pore qui dérive d'un pore ayant un rayon de pore de 1 nm à 100 nm obtenu en analysant, par le procédé BJH (Barrett, E. P. ; Joyner, L. G. ; Halenda, P. P., J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951)), l'isotherme d'adsorption du côté de l'adsorption de l'azote étant obtenue de la même manière que celle expliquée dans le « surface spécifique déterminée par le procédé BET » ci-dessus. Le « pic de rayon de pore déterminé par le procédé BJT » se réfère à la valeur d'un rayon de pore qui donne un pic dans une courbe de distribution de pore (courbe de distribution de volume) qui est tracée en prenant sur l'axe vertical la différentiation du volume de pore cumulé par le logarithme du rayon de pore obtenu en analysant, par le procédé BJH, l'isotherme d'adsorption du côté de l'adsorption d'azote obtenu de la même manière que ci-dessus, et en prenant le rayon de pore sur l'axe horizontal.
- [0119] La (b) silice hydrophobe sphérique peut présenter une granulométrie moyenne de 0,5 µm ou plus, de préférence de 1 µm ou plus, et de manière davantage préférée de 2 µm ou plus, et/ou peut présenter une granulométrie moyenne par procédé d'analyse d'image de 30 µm ou moins, de préférence de 20 µm ou moins, et de manière davantage préférée de 15 µm ou moins. Ainsi, la (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une taille moyenne de particule de 0,5 µm à 30 µm, de préférence de 1 µm à 20 µm, et de manière davantage préférée de 2 µm à 15 µm. Dans un mode de réalisation

préférable, la (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une taille moyenne de particules de 6  $\mu\text{m}$  à 16  $\mu\text{m}$ , de préférence de 7  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$ , et de manière davantage préférée de 8  $\mu\text{m}$  à 12  $\mu\text{m}$ .

- [0120] La « taille moyenne des particules » peut ici être mesurée par un procédé d'analyse d'image. Plus précisément, la valeur de la « taille moyenne des particules » est une moyenne arithmétique des diamètres de cercle équivalents qui peuvent être obtenus par analyse d'image d'une image de microscope électronique à balayage (MEB) de, par exemple, pas moins de 2 000 particules observées à un grossissement de 1 000 par détection d'électrons secondaires à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le « diamètre de cercle équivalent » de chaque particule est le diamètre d'un cercle ayant une surface égale à la surface (surface projetée) de la particule dans l'image.
- [0121] De préférence, la (b) silice hydrophobe sphérique peut avoir une capacité d'absorption d'huile, qui peut être mesurée au point humide, de 2 ml/g ou plus, de préférence 3 ml/g ou plus, de manière davantage préférée 4 ml/g ou plus, et de manière préférée entre toutes de 5 ml/g ou plus, et/ou peut avoir une capacité d'absorption d'huile, mesurée au point humide, de 12 ml/g ou moins, de préférence 11 ml/g ou moins, de manière davantage préférée 10 ml/g ou moins, et de manière préférée entre toutes 8 ml/g ou moins.
- [0122] La capacité d'absorption d'huile mesurée au point humide, notée  $W_p$ , correspond à la quantité d'huile qu'il faut ajouter à 100 g de particules pour obtenir une pâte homogène. Elle peut être mesurée selon le procédé du point humide ou selon le procédé de détermination de l'absorption d'huile d'une poudre décrit dans la norme NF T 30-022. L'absorption d'huile peut correspondre à la quantité d'huile adsorbée sur la surface disponible de la poudre et/ou absorbée par la poudre par la mesure du point humide, décrite ci-dessous.
- [0123] Une quantité de  $m = 2$  g de poudre est placée sur une plaque de verre, et une huile (telle qu'huile d'ester, d'acide oléique ou une huile de silicone) est ensuite ajoutée goutte à goutte. Après l'ajout de 4 à 5 gouttes d'huile à la poudre, le mélange est effectué à l'aide d'une spatule, et l'ajout d'huile est poursuivi jusqu'à ce qu'un conglomérat d'huile et de poudre se soit formé. À ce stade, l'huile est ajoutée une goutte à la fois et le mélange est ensuite trituré à l'aide de la spatule. L'ajout d'huile est arrêté lorsqu'une pâte ferme et lisse est obtenue. Cette pâte doit pouvoir être étalée sur la plaque de verre sans craquer ni former de grumeaux. Le volume  $V_s$  (exprimé en ml) d'huile utilisée est alors noté. L'absorption d'huile correspond au rapport  $V_s/m$ .
- [0124] En variante, la capacité d'absorption d'huile peut être mesurée selon la norme JIS-K6217-4.
- [0125] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, la (b) silice hydrophobe

sphérique peut être choisie parmi celles décrites dans JP-A-2014-088307, JP-A-2014-218433, ou JP-A-2018-177620.

- [0126] La quantité de la (des) (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,1% en poids ou plus, de préférence de 0,5% en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 1% en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0127] La quantité de la (des) (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 15% en poids ou moins, de préférence de 10% en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 5% en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0128] La quantité de la (des) (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,1 % à 15 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, et de manière davantage préférée de 1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0129] Le rapport pondéral de la quantité de (a) filtre(s) UV sur la quantité de (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 3 à 35, de préférence de 5 à 30, et de manière davantage préférée de 10 à 25.
- [0130] [Eau]
- [0131] La composition selon la présente invention comprend (c) de l'eau.
- [0132] La (c) eau peut former les phases (internes) discontinues ou dispersées d'une composition de type E/H. Par conséquent, la (c) eau peut former les phases (internes) discontinues ou dispersées de la composition selon la présente invention qui est sous la forme d'une émulsion E/H.
- [0133] La quantité de (c) eau dans la composition selon la présente invention peut être de 10% en poids ou plus, de préférence de 15% en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 20% en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0134] La quantité de (c) eau dans la composition selon la présente invention peut être de 50% en poids ou moins, de préférence de 40% en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 30% en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0135] La quantité de (c) eau dans la composition selon la présente invention peut être de 10% à 50% en poids, de préférence de 15% à 40% en poids, et de manière davantage préférée de 20% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0136] [Huile]
- [0137] La composition selon la présente invention peut comprendre (d) au moins une huile. Si deux huiles ou plus sont utilisées, elles peuvent être identiques ou différentes.
- [0138] La (d) huile est différente du (a) filtre UV organique.
- [0139] Le terme « huile » désigne ici un composé ou une substance grasse qui se présente

sous la forme d'un liquide ou d'une pâte (non solide) à température ambiante (25°C) sous pression atmosphérique (760 mmHg). Comme huiles, celles généralement utilisées en cosmétique peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Ces huiles peuvent être volatiles ou non volatiles.

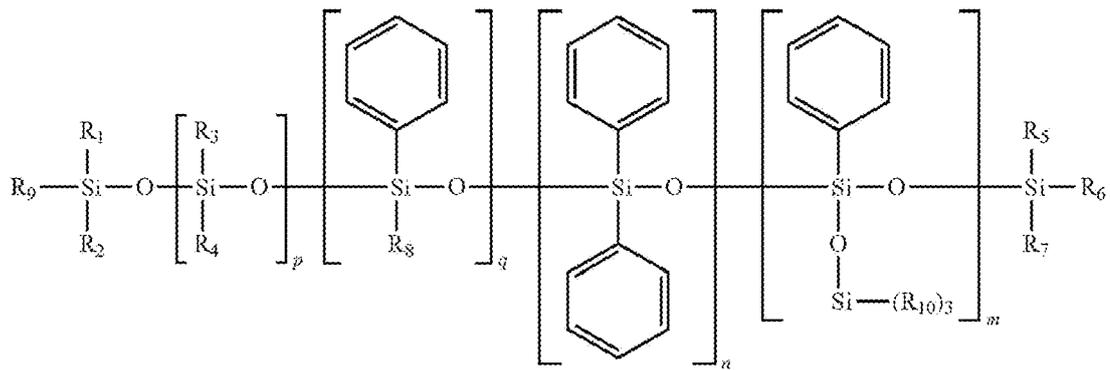
- [0140] La (d) huile peut être une huile non polaire telle qu'une huile d'hydrocarbure, une huile de silicone, ou similaires ; une huile polaire telle qu'une huile végétale ou animale et une huile d'ester ou une huile d'éther ; ou un mélange de celles-ci.
- [0141] La (d) huile peut être choisie dans le groupe consistant en huiles d'origine végétale ou animale, huiles synthétiques, huiles de silicone, huiles d'hydrocarbures et alcools gras.
- [0142] Comme exemples d'huiles végétales, on peut citer, par exemple, huile de lin, huile de camélia, huile de noix de macadamia, huile de maïs, huile de vison, huile d'olive, huile d'avocat, huile de sasanqua, huile de ricin, huile de carthame, huile de jojoba, huile de tournesol, huile d'amande, huile de colza, huile de sésame, huile de soja, huile d'arachide, et des mélanges de ceux-ci.
- [0143] Comme exemples d'huiles animales, on peut citer, par exemple, squalène et squalane.
- [0144] Comme exemples d'huiles synthétiques, on peut citer les huiles d'alcane telles qu'isododécane et isohexadécane, huiles d'esters, huiles d'éthers et triglycérides artificiels.
- [0145] Les huiles d'ester sont de préférence des esters liquides de monoacides ou polyacides aliphatiques en  $C_1-C_{26}$ , saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et de monoalcools ou polyalcools aliphatiques en  $C_1-C_{26}$ , saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, le nombre total d'atomes de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.
- [0146] De préférence, pour les esters de monoalcools, au moins un parmi l'alcool et l'acide dont sont issus les esters de la présente invention est ramifié.
- [0147] Parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on peut citer palmitate d'éthyle, palmitate d'éthylhexyle, palmitate d'isopropyle, carbonate de dicaprylyle, myristates d'alkyle tels que myristate d'isopropyle ou myristate d'éthyle, stéarate d'isocétyle, isononanoate de 2-éthylhexyle, isononanoate d'isononyle, néopentanoate d'isodécyle, néopentanoate d'isostéaryle.
- [0148] On peut également utiliser des esters d'acides dicarboxyliques ou tricarboxyliques en  $C_4-C_{22}$  et d'alcools en  $C_1-C_{22}$ , ainsi que des esters d'acides monocarboxyliques, dicarboxyliques ou tricarboxyliques et d'alcools non sucrés en  $C_4-C_{26}$  dihydroxy, trihydroxy, tétrahydroxy ou pentahydroxy.
- [0149] On peut notamment citer : sébacate de diéthyle ; lauroyl sarcosinate d'isopropyle ; sébacate de diisopropyle ; sébacate de bis(2-éthylhexyle) ; adipate de diisopropyle ; adipate de di-n-propyle ; adipate de dioctyle ; adipate de bis(2-éthylhexyle) ; adipate de

diisostéaryle ; maléate de bis(2-éthylhexyle) ; citrate de triisopropyle ; citrate de triisocétyle ; citrate de triisostéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; citrate de trioctyldodécyle ; citrate de trioléyle ; diheptanoate de néopentylglycol ; diisononanoate de diéthylèneglycol.

- [0150] Comme huiles d'ester, on peut utiliser des esters et diesters de sucre d'acides gras en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>. Il est rappelé que le terme « sucre » désigne des composés hydrocarbonés oxygénés comportant plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonctions aldéhyde ou cétone, et qui comprennent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.
- [0151] Des exemples de sucres convenables qui peuvent être mentionnés incluent sucrose (ou saccharose), glucose, galactose, ribose, fucose, maltose, fructose, mannose, arabinose, xylose et lactose, et des dérivés de ceux-ci, notamment les dérivés alkyles, tels que les dérivés méthyles, par exemple le méthylglucose.
- [0152] Les esters de sucre d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits précédemment et d'acides gras linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comporter une à trois doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ou non.
- [0153] Les esters selon cette variante peuvent également être choisis parmi les monoesters, diesters, triesters, tétraesters et polyesters, et des mélanges de ceux-ci.
- [0154] Ces esters peuvent être, par exemple, oléates, laurates, palmitates, myristates, béhénates, cocoates, stéarates, linoléates, linolénates, caprates, arachidonates, ou des mélanges de ceux-ci tels que, notamment, esters mixtes d'oléopalmitate, d'oléostéarate, de palmitostéarate, ainsi qu'hexanoate de pentaérythrityl tétraéthyle.
- [0155] Plus particulièrement, on utilise les monoesters et diesters et notamment mono- ou dioléates de sucrose, de glucose ou de méthylglucose, stéarates, béhénates, oléopalmitates, linoléates, linolénates et oléostéarates.
- [0156] Un exemple qui peut être mentionné est le produit vendu sous le nom de Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.
- [0157] Comme exemples d'huiles d'esters préférables, on peut citer par exemple adipate de diisopropyle, adipate de dioctyle, hexanoate de 2-éthylhexyle, laurate d'éthyle, octanoate de cétyle, octanoate d'octyldodécyle, néopentanoate d'isodécyle, propionate de myristyle, 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, octanoate de 2-éthylhexyle, caprylate/caprates de 2-éthylhexyle, palmitate de méthyle, palmitate d'éthyle, palmitate d'isopropyle, carbonate de dicaprylyle, lauroyl sarcosinate d'isopropyle, isononanoate d'isononyle, palmitate d'éthylhexyle, laurate d'isohexyle, laurate d'hexyle, stéarate d'isocétyle, isostéarate d'isopropyle, myristate d'isopropyle, oléate d'isodécyle, tri(2-éthylhexanoate) de glycéryle, tétra(2-éthylhexanoate) de pentaérythrithyle,



- [0165] On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organosiliciés, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-bis(2,2,2',2',3,3'-hexatriméthylsilyloxy)néopentane ; et
- [0166] (ii) les polydialkylsiloxanes linéaires volatils contenant 2 à 9 atomes de silicium et ayant une viscosité inférieure ou égale à  $5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s à 25°C. Un exemple est le décaméthyltétrasiloxane vendu notamment sous le nom de SH 200 par la société Toray Silicone. Les silicones appartenant à cette catégorie sont également décrits dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, pages 27 à 32, Todd & Byers, *Volatile Silicone Fluids for Cosmetics*. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Annexe C.
- [0167] Des polydialkylsiloxanes non volatils peuvent également être utilisés. Ces silicones non volatils sont plus particulièrement choisis parmi les polydialkylsiloxanes, parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes contenant des groupements terminaux triméthylsilyles.
- [0168] Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer, de manière non limitative, les produits commerciaux suivants :
- [0169] - les huiles Silbione® de la série 47 et 70 047 ou les huiles Mirasil® commercialisées par Rhodia, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- [0170] - les huiles de la série Mirasil® vendues par la société Rhodia ;
- [0171] - les huiles de la série 200 de la société Dow Corning, telles que DC200 dont la viscosité est de 60 000 mm<sup>2</sup>/s ; et
- [0172] - les huiles Viscasil® de la société General Electric et certaines huiles de la série SF (SF 96, SF 18) de la société General Electric.
- [0173] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes contenant des groupes terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de diméthiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société Rhodia.
- [0174] Parmi les silicones à groupements aryle, on peut citer les polydiarylsiloxanes, notamment les polydiphénylsiloxanes et les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile de phényl silicone.
- [0175] L'huile de phénylsilicone peut être choisie parmi les phénylsilicones de formule suivante :



[0176] dans laquelle

[0177]  $R_1$  à  $R_{10}$ , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en  $C_1 - C_{30}$ , saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, de préférence des radicaux hydrocarbonés en  $C_1 - C_{12}$ , et de manière davantage préférée des radicaux hydrocarbonés en  $C_1 - C_6$ , notamment des radicaux méthyle, éthyle, propyle, ou butyle, et

[0178]  $m$ ,  $n$ ,  $p$  et  $q$  sont, indépendamment les uns des autres, des entiers de 0 à 900 inclus, de préférence de 0 à 500 inclus, et de manière davantage préférée de 0 à 100 inclus,

[0179] à condition que la somme  $n+m+q$  soit différente de 0.

[0180] À titre d'exemples, on peut inclure les produits vendus sous les noms suivants :

[0181] - les huiles Silbione® de la série 70 641 de Rhodia ;

[0182] - les huiles de la série Rhodorsil® 70 633 et 763 de Rhodia ;

[0183] - l'huile Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning ;

[0184] - les silicones de la série PK de Bayer, comme le produit PK20 ;

[0185] - certaines huiles de la série SF de General Electric, telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250 et SF 1265.

[0186] En tant qu'huile de silicone phénylique, la phényltriméthicone ( $R_1$  à  $R_{10}$  sont des groupes méthyle ;  $p$ ,  $q$  et  $n = 0$  ;  $m = 1$  dans la formule ci-dessus) est préférable.

[0187] Les silicones liquides organomodifiés peuvent notamment contenir des groupes polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy. On peut ainsi citer le silicone KF-6017 proposé par Shin-Etsu, et les huiles Silwet® L722 et L77 de la société Union Carbide.

[0188] Les huiles hydrocarbonées peuvent être choisies parmi :

[0189] - les alcanes inférieurs en  $C_6 - C_{16}$ , linéaires ou ramifiés, facultativement cycliques.

Les exemples qui peuvent être mentionnés incluent hexane, undécane, dodécane, tridécane et isoparaffines, par exemple isohexadécane, isododécane et isodécane ; et

[0190] - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés contenant plus de 16 atomes de carbone, tels que paraffines liquides, vaseline liquide, polydécènes et polyisobutènes hydrogénés tels que Parleam®, et squalane.

[0191] Comme exemples préférables d'huiles hydrocarbonées, on peut citer, par exemple, hydrocarbures linéaires ou ramifiés tels qu'isohexadécane, isododécane, squalane,

huile minérale (par exemple, paraffine liquide), paraffine, vaseline ou pétrolatum, naphthalènes et similaires ; polyisobutène hydrogéné, isoéicosane et copolymère de décène/butène ; et des mélanges de ceux-ci.

- [0192] Le terme « gras » dans l'alcool gras signifie l'inclusion d'un nombre relativement important d'atomes de carbone. Ainsi, les alcools qui ont 4 ou plus, de préférence 6 ou plus, et de manière davantage préférée 12 ou plus atomes de carbone entrent dans la portée des alcools gras. L'alcool gras peut être saturé ou insaturé. L'alcool gras peut être linéaire ou ramifié.
- [0193] L'alcool gras peut avoir la structure R-OH dans laquelle R est choisi parmi les radicaux saturés et insaturés, linéaires et ramifiés, contenant de 4 à 40 atomes de carbone, de préférence de 6 à 30 atomes de carbone, et de manière davantage préférée de 12 à 20 atomes de carbone. Dans au moins un mode de réalisation, R peut être choisi parmi les groupes alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> et alcényle en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. R peut ou non être substitué par au moins un groupe hydroxyle.
- [0194] À titre d'exemple d'alcool gras, on peut citer alcool laurylique, alcool cétylique, alcool stéarylique, alcool isostéarylique, alcool béhénylique, alcool undécylénique, alcool myristylique, octyldodécanol, hexyldécanol, alcool oléylique, alcool linoléylique, alcool palmitoléylique, alcool arachidonylique, alcool érucique et des mélanges de ceux-ci.
- [0195] Il est préférable que l'alcool gras soit un alcool gras saturé.
- [0196] Ainsi, l'alcool gras peut être choisi parmi les alcools en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, de préférence les alcools en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> linéaires ou ramifiés, saturés, et de manière davantage préférée les alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> linéaires ou ramifiés, saturés.
- [0197] Le terme « alcool gras saturé » désigne ici un alcool ayant une longue chaîne carbonée aliphatique saturée. Il est préférable que l'alcool gras saturé soit choisi parmi tous les alcools gras saturés, linéaires ou ramifiés, en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>. Parmi les alcools gras saturés en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, linéaires ou ramifiés, les alcools gras saturés en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, linéaires ou ramifiés, peuvent être utilisés de préférence. Tous les alcools gras saturés en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, linéaires ou ramifiés, peuvent être utilisés de manière davantage préférée. Les alcools gras ramifiés en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> peuvent être utilisés de manière davantage préférée.
- [0198] Comme exemples d'alcools gras saturés, on peut citer alcool laurylique, alcool cétylique, alcool stéarylique, alcool isostéarylique, alcool béhénylique, alcool undécylénique, alcool myristylique, octyldodécanol, hexyldécanol et des mélanges de ceux-ci. Dans un mode de réalisation, alcool cétylique, alcool stéarylique, octyldodécanol, hexyldécanol, ou un mélange de ceux-ci (par exemple, alcool cétearylique) ainsi qu'alcool béhénylique, peuvent être utilisés comme alcool gras saturé.
- [0199] Selon au moins un mode de réalisation, l'alcool gras utilisé dans la composition selon la présente invention est de préférence choisi parmi alcool cétylique, octyldodécanol,

hexyldécanol, et des mélanges de ceux-ci.

- [0200] La (d) huile peut être choisie parmi les huiles non polaires ou polaires, de préférence huiles hydrocarbonées, huiles de silicone, huiles d'ester, et des mélanges de celles-ci et de manière davantage préférée isododécane, isoheptadécane, diméthicone, sébacate de diisopropyle et des mélanges de ceux-ci.
- [0201] La quantité de (d) huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 5% en poids ou plus, de préférence de 10% en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 15% en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0202] La quantité de (d) huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 30% en poids ou moins, de préférence de 25% en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 20% en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0203] La quantité de (d) huile(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 5% à 30% en poids, de préférence de 10% à 25% en poids, et de manière davantage préférée de 15% à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0204] [Gel DIC]
- [0205] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un gel, de préférence un hydrogel, qui est réticulé dynamiquement et ioniquement. Le gel réticulé dynamiquement et ioniquement est ci-après désigné par l'abréviation gel DIC.
- [0206] La réticulation dynamique et ionique dans le gel DIC est différente de la liaison covalente permanente car elle est cassable mais reformable. La réticulation dynamique et ionique peut être facilement rompue, par exemple par coupure et similaires, mais elle peut être facilement reformée, par exemple en entrant en contact l'un avec l'autre, ce qui lui confère des propriétés d'auto-cicatrisation ou d'auto-réparation. Par exemple, si le gel est coupé en deux morceaux, l'interaction ionique entre le polymère cationique et l'agent de réticulation se rompt. Cependant, si les deux morceaux entrent en contact l'un avec l'autre, ils peuvent reformer la liaison ionique entre le polymère cationique et l'agent de réticulation, et ils peuvent adhérer l'un à l'autre. Par conséquent, même si des fissures, par exemple, se forment sur le gel, elles peuvent disparaître.
- [0207] La composition selon la présente invention peut être utilisée pour préparer un film d'un gel qui a des propriétés d'auto-cicatrisation ou d'auto-réparation en appliquant la composition sur un substrat, de préférence un substrat kératineux tel que la peau, et en séchant la composition.
- [0208] Le gel DIC peut être formé avec au moins un polysaccharide cationique et au moins un agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou un sel de celui-ci.
- [0209] (Polysaccharide cationique)
- [0210] La composition selon la présente invention peut inclure au moins un polysaccharide

cationique. Deux types différents ou plus de polysaccharides cationiques peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polysaccharide cationique ou une combinaison de différents types de polysaccharides cationiques peut être utilisé.

- [0211] Le polysaccharide cationique a une densité de charge positive. La densité de charge du polysaccharide cationique peut valoir de 0,01 méq/g à 20 méq/g, de préférence de 0,05 à 15 méq/g, et de manière davantage préférée de 0,1 à 10 méq/g.
- [0212] Il est préférable que le poids moléculaire du polysaccharide cationique soit de 500 ou plus, de préférence de 1 000 ou plus, de manière davantage préférée de 2 000 ou plus, et de manière encore davantage préférée de 5 000 ou plus.
- [0213] Sauf définition contraire dans la description, « poids moléculaire » signifie un poids moléculaire moyen en nombre.
- [0214] Le polysaccharide cationique peut avoir au moins une fraction chargeable positivement et/ou chargée positivement, choisie dans le groupe consistant en un groupe amino primaire, secondaire ou tertiaire, un groupe ammonium quaternaire, un groupe guanidine, un groupe biguanide, un groupe imidazole, un groupe imino et un groupe pyridyle. Le terme « groupe amino » (primaire) signifie ici le groupe  $-NH_2$ . Il est préférable que le polysaccharide cationique ait au moins un groupe ammonium quaternaire.
- [0215] Le polysaccharide cationique peut être un homopolymère ou un copolymère. Le terme « copolymère », entend aussi bien les copolymères obtenus à partir de deux types de monomères que ceux obtenus à partir de plus de deux types de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois types de monomères.
- [0216] Le polysaccharide cationique peut être choisi parmi les polysaccharides cationiques naturels et synthétiques.
- [0217] Il est préférable que le polysaccharide cationique soit choisi parmi les polymères de cellulose cationiques. Des exemples non limitatifs de polymères de cellulose cationiques sont les suivants.
- [0218] (1) Les polymères cellulosiques cationiques tels que les dérivés d'éthers de cellulose comportant un ou plusieurs groupements ammonium quaternaire décrits par exemple dans le brevet français n° 1 492 597, tels que les polymères vendus sous les noms de « JR » (JR 400, JR 125, JR 30M) ou « LR » (LR 400, LR 30M) par la société Dow Chemical. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose qui ont réagi avec un époxyde substitué par un groupe triméthylammonium.
- [0219] (2) Les polymères cellulosiques cationiques tels que les copolymères de cellulose et les dérivés de cellulose greffés avec au moins un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits, par exemple, dans le brevet américain N° 4 131 576, tels qu'hydroxyalkylcelluloses, par exemple, hydroxyméthyl-, hy-

droxyéthyl-, et hydroxypropylcelluloses greffées, par exemple, avec au moins un monomère choisi parmi méthacryloyléthyltriméthylammonium, méthacrylamidopropyltriméthylammonium, et diméthylallylammonium. Les produits commerciaux correspondant à ces polymères incluent, par exemple, les produits vendus sous les noms de « Celquat® L 200 » et « Celquat® H 100 » par la société Akzo Novel.

[0220] (3) Polymères cellulosiques cationiques comportant au moins un groupement ammonium quaternaire comprenant au moins une chaîne grasse, telle que des groupements alkyle, arylalkyle ou alkylaryle comprenant au moins 8 atomes de carbone. Il est préférable que les polymères cellulosiques cationiques soient des hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par au moins un groupe ammonium quaternaire comportant au moins une chaîne grasse, telle que des groupes alkyle, arylalkyle ou alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci. Les radicaux alkyle portés par le groupement ammonium quaternaire peuvent contenir de préférence de 8 à 30 atomes de carbone, notamment de 10 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryles désignent de préférence des groupes phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle. De manière davantage préférée, le polymère cellulosique cationique peut inclure au moins un groupement ammonium quaternaire incluant au moins un groupement hydrocarboné en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Des exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées contenant des chaînes grasses en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> qui peuvent être mentionnées incluent les produits Quatrisoft LM 200, Quatrisoft LM-X 529-18-A, Quatrisoft LM-X 529-18B (alkyle en C<sub>12</sub>) et Quatrisoft LM-X 529-8 (alkyle en C<sub>18</sub>) ou Softcat Polymer SL100, Softcat SX-1300X, Softcat SX-1300H, Softcat SL-5, Softcat SL-30, Softcat SL-60, Softcat SK-MH, Softcat SX-400X, Softcat SX-400H, Softcat SK-L, Softcat SK-M, et Softcat SK-H, vendus par la société Dow Chemical, et les produits Crodacel QM, Crodacel QL (alkyle en C<sub>12</sub>) et Crodacel QS (alkyle en C<sub>18</sub>) vendus par la société Croda.

[0221] Il est préférable que le polysaccharide cationique soit choisi dans le groupe consistant en polyquaternium-4, polyquaternium-10, polyquaternium-24, polyquaternium-67, et un mélange de ceux-ci.

[0222] La quantité du (des) polysaccharide(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01% en poids ou plus, de préférence de 0,03% en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 0,05% en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.

[0223] La quantité du (des) polysaccharide(s) cationique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % en poids ou moins, de préférence de 0,5 % en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 0,1 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.

[0224] La quantité du (des) polysaccharide(s) cationique(s) dans la composition selon la

présente invention peut être de 0,01% à 1% en poids, de préférence de 0,03% à 0,5% en poids, et de manière davantage préférée de 0,05% à 0,1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0225] (Agent de réticulation)

[0226] La composition selon la présente invention peut inclure au moins un agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou un sel de celui-ci. Deux types différents ou plus d'agents de réticulation ou des sels de ceux-ci peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'agent de réticulation ou de sel de celui-ci ou une combinaison de différents types d'agents de réticulation ou de sels de ceux-ci peuvent être utilisés.

[0227] Au moins un des groupes acides de l'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus peut être sous la forme d'un sel. Tous les groupes acides de l'agent de réticulation peuvent être sous la forme de sels.

[0228] Le terme « sel » dans la présente spécification signifie un sel formé par l'addition d'une (de) base(s) convenable(s) à l'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus, qui peut être obtenu à partir d'une réaction avec l'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus avec la (les) base(s) selon des procédés connus des hommes du métier. Comme sel, on peut citer les sels métalliques, par exemple les sels de métaux alcalins tels que Na et K, et les sels de métaux alcalino-terreux tels que Mg et Ca, et les sels d'ammonium.

[0229] Il est préférable que l'agent de réticulation soit choisi parmi les acides non polymères ayant trois groupes acides ou plus, de manière davantage préférée parmi les acides organiques non polymères ayant trois groupes acides ou plus.

[0230] Le terme « non polymère » signifie ici que l'agent de réticulation n'est pas obtenu par polymérisation de deux monomères ou plus. Ainsi, l'acide non polymère, en particulier l'acide organique non polymère, ne correspond pas à un acide obtenu par polymérisation de deux monomères ou plus tel que le polyacide carboxylique.

[0231] Il est préférable que le poids moléculaire de l'acide non polymère, en particulier de l'acide organique non polymère, ayant trois groupes acides ou plus soit de 1 000 ou moins, de préférence de 800 ou moins, et de manière davantage préférée de 600 ou moins.

[0232] L'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus, ou un sel de celui-ci, peut être hydrophile ou soluble dans l'eau.

[0233] L'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus peut avoir trois groupes acides ou plus choisis dans le groupe consistant en un groupe carboxylique, un groupe sulfurique, un groupe sulfonique, un groupe phosphonique, un groupe phosphorique, un groupe hydroxyle phénolique et un mélange de ceux-ci.

[0234] L'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou un sel de celui-ci peut

être choisi dans le groupe consistant en acides tricarboxyliques, acides tétracarboxyliques, acides pentacarboxyliques, acides hexacarboxyliques, des sels de ceux-ci et des mélanges de ceux-ci.

- [0235] L'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou un sel de celui-ci peut être choisi dans le groupe consistant en acide citrique, acide aconitique, acide phytique, EDTA, glycyrrhizine, triphosphate d'inositol, pentakisphosphate d'inositol, tripolyphosphate, triphosphate d'adénosine, un sel de celui-ci, et un mélange de ceux-ci.
- [0236] Il est préférable que l'agent de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou un sel de celui-ci soit choisi dans le groupe consistant en acide citrique, acide phytique, un sel de celui-ci, et un mélange de ceux-ci.
- [0237] La quantité du (des) agent (s) de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou du (des) sel(s) de ceux-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001% en poids ou plus, de préférence de 0,005% en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 0,01% en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0238] La quantité du (des) agent (s) de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou du (des) sel(s) de ceux-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 1% en poids ou moins, de préférence de 0,5% en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 0,1% en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0239] La quantité du (des) agent (s) de réticulation ayant trois groupes acides ou plus ou du (des) sel(s) de ceux-ci dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001% à 1% en poids, de préférence de 0,005% à 0,5% en poids, et de manière davantage préférée de 0,01% à 0,1% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0240] (Polymère anionique)
- [0241] Le gel DIC peut être préparé par le polysaccharide cationique ci-dessus et l'agent de réticulation ci-dessus.
- [0242] Cependant, en outre, la composition selon la présente invention peut inclure au moins un polymère anionique. Deux types différents ou plus de polymères anioniques peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de polymère anionique ou une combinaison de différents types de polymères anioniques peut être utilisé.
- [0243] Un polymère anionique a une densité de charge négative. La densité de charge du polymère anionique peut être de 0,1 méq/g à 20 méq/g, de préférence de 1 à 15 méq/g, et de manière davantage préférée de 4 à 10 méq/g si le polymère anionique est un polymère anionique synthétique, et le degré de substitution moyen du polymère anionique peut être de 0,1 à 3,0, de préférence de 0,2 à 2,7, et de manière davantage préférée de 0,3 à 2,5 si le polymère anionique est un polymère anionique naturel.
- [0244] Il est préférable que le poids moléculaire du polymère anionique soit de 1 000 ou

plus, de préférence de 10 000 ou plus, de manière davantage préférée de 100 000 ou plus, et de manière encore davantage préférée de 1 000 000 ou plus.

- [0245] Le polymère anionique peut avoir au moins une fraction chargeable négativement et/ou chargée négativement, choisie dans le groupe consistant en un groupe sulfurique, un groupe sulfate, un groupe sulfonique, un groupe sulfonate, un groupe phosphorique, un groupe phosphate, un groupe phosphonique, un groupe phosphorique, un groupe phosphonate, un groupe carboxylique et un groupe carboxylate.
- [0246] Le polymère anionique peut être un homopolymère ou un copolymère. Le terme « copolymère », entend aussi bien les copolymères obtenus à partir de deux types de monomères que ceux obtenus à partir de plus de deux types de monomères, tels que les terpolymères obtenus à partir de trois types de monomères.
- [0247] Le polymère anionique peut être choisi parmi les polymères anioniques naturels et synthétiques.
- [0248] Le polymère anionique peut comprendre au moins une chaîne hydrophobe.
- [0249] Le polymère anionique pouvant comprendre au moins une chaîne hydrophobe peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère (a) choisi parmi les acides carboxyliques comprenant une insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique (monomère a') et l'acide 2 acrylamido-2 méthylpropanesulfonique (monomère a'') avec un monomère (b) non tensioactif comprenant une insaturation éthylénique différente de (a) et/ou un monomère (c) comprenant une insaturation éthylénique résultant de la réaction d'un monomère acrylique comprenant une insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique ou d'un monomère isocyanate comprenant une insaturation monoéthylénique avec un composant amphiphile non ionique monohydrique ou avec une amine grasse primaire ou secondaire.
- [0250] Ainsi, le polymère anionique comportant au moins une chaîne hydrophobe peut être obtenu par deux voies de synthèse :
- [0251] - soit par copolymérisation des monomères (a') et (c), ou (a'), (b) et (c), ou (a'') et (c), ou (a''), (b) et (c),
- [0252] - soit par modification (et notamment estérification ou amidation) d'un copolymère formé des monomères (a') ou des monomères (a') et (b), ou (a'') et (b), par un composé amphiphile monohydrique non ionique ou une amine grasse primaire ou secondaire.
- [0253] On peut notamment citer, à titre de copolymères d'acide acrylamido-2 méthylpropane sulfonique, ceux divulgués dans l'article « Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and nonionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - *Macromolecules*, 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694 à 3704 » et dans les demandes EP A 0 750 899 et EP A-1 069 172.
- [0254] L'acide carboxylique comprenant une insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique constituant

le monomère (a') peut être choisi parmi de nombreux acides et notamment parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acide crotonique, acide itaconique et acide maléique. Il s'agit de préférence de l'acide acrylique ou méthacrylique.

[0255] Le copolymère peut comprendre un monomère (b) comprenant une insaturation monoéthylénique qui ne présente pas de propriété tensioactive. Les monomères préférés sont ceux qui donnent des polymères insolubles dans l'eau lorsqu'ils sont homopolymérisés. Ils peuvent être choisis, par exemple, parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels qu'acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle ou méthacrylates correspondants. Les monomères plus particulièrement préférés sont l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle. Les autres monomères qui peuvent être utilisés sont, par exemple, styrène, vinyltoluène, acétate de vinyle, acrylonitrile et chlorure de vinylidène. On préfère les monomères non réactifs, ces monomères étant ceux dont le seul groupement éthylénique est le seul groupement réactif dans les conditions de polymérisation. Toutefois, on peut facultativement utiliser des monomères qui comportent des groupes qui réagissent sous l'effet de la chaleur, tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle.

[0256] Le monomère (c) est obtenu par réaction d'un monomère acrylique comprenant une insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique, tel que (a), ou d'un monomère isocyanate comprenant une insaturation monoéthylénique avec un composé amphiphile non ionique monohydrique ou une amine grasse primaire ou secondaire.

[0257] Les composés amphiphiles non ioniques monohydriques ou les amines grasses primaires ou secondaires utilisés pour produire le monomère non ionique (c) sont bien connus. Les composés amphiphiles non ioniques monohydriques sont généralement des composés hydrophobes alcoylés comprenant un oxyde d'alkylène formant la partie hydrophile de la molécule. Les composés hydrophobes sont généralement composés d'un alcool aliphatique ou d'un alkylphénol, composés dans lesquels une chaîne carbonée comprenant au moins six atomes de carbone constitue la partie hydrophobe du composé amphiphile.

[0258] Les composés amphiphiles non ioniques monohydriques préférés sont des composés ayant la formule (V) suivante :

[0259]  $R(OCH_2CHR')_m-(OCH_2CH_2)_nOH$  (V)

[0260] dans laquelle R est choisi parmi les groupes alkyle ou alkylène comprenant de 6 à 30 atomes de carbone et les groupes alkylaryle ayant des radicaux alkyle comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, R' est choisi parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est un nombre moyen allant d'approximativement 1 à 150 et m est un nombre moyen allant d'approximativement 0 à 50, à condition que n soit au moins aussi grand que m.

[0261] De préférence, dans les composés de formule (V), le groupe R est choisi parmi les

groupes alkyle comprenant de 12 à 26 atomes de carbone et les groupes alkylphényle dans lesquels le groupe alkyle est en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> ; le groupe R' est le groupe méthyle ; m = 0 et n = 1 à 25.

[0262] Les amines grasses primaires et secondaires préférées sont composées d'une ou deux chaînes alkyle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone.

[0263] Le monomère utilisé pour former le monomère uréthane non ionique (c) peut être choisi parmi des composés très variés. On peut utiliser tout composé comportant une insaturation copolymérisable, telle qu'une insaturation acrylique, méthacrylique ou allylique. Le monomère (c) peut notamment être obtenu à partir d'un isocyanate comprenant une insaturation monoéthylénique, tel que notamment l'isocyanate d' $\alpha,\alpha$ -diméthyl-m-isopropénylbenzyle.

[0264] Le monomère (c) peut être choisi notamment parmi les acrylates, méthacrylates ou itaconates d'alcool gras en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> oxyéthylénés (1 à 50 EO), tels que méthacrylate de stéareth 20, méthacrylate de béhényle oxyéthyléné (25 EO), itaconate de monocétyle oxyéthyléné (20 EO), itaconate de monostéaryle oxyéthyléné (20 EO) ou l'acrylate modifié par des alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> polyoxyéthylénés (25 EO) et parmi les isocyanates de diméthyl-m isopropénylbenzyle d'alcool gras en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> oxyéthylénés (1 à 50 EO), tels que, notamment, l'isocyanate de diméthyl-m-isopropénylbenzyle d'alcool béhénylique oxyéthyléné.

[0265] Selon un mode de réalisation spécifique de la présente invention, le polymère anionique est choisi parmi les terpolymères acryliques obtenus à partir (a) d'un acide carboxylique comprenant une insaturation  $\alpha,\beta$ -éthylénique, (b) d'un monomère non tensioactif comprenant une insaturation éthylénique autre que (a), et (c) d'un monomère uréthane non ionique qui est le produit de réaction d'un composé amphiphile non ionique monohydrique avec un isocyanate comprenant une insaturation monoéthylénique.

[0266] On peut notamment citer, à titre de polymères anioniques comportant au moins une chaîne hydrophobe, le terpolymère d'acide acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle, tel que le produit en dispersion aqueuse à 30 % vendu sous le nom d'Acusol 823 par Rohm & Haas ; le copolymère d'acrylates/méthacrylate de stéareth-20, tel que le produit vendu sous le nom d'Aculyn 22 par Rohm & Haas ; le terpolymère d'acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de béhényle oxyéthyléné (25 EO), tel que le produit en émulsion aqueuse vendu sous la dénomination Aculyn 28 par Rohm & Haas ; le copolymère d'acide acrylique/itaconate de monocétyle oxyéthyléné (20 EO), tel que le produit en dispersion aqueuse à 30 % vendu sous la dénomination Structure 3001 par National Starch ; le copolymère d'acide acrylique/itaconate de monostéaryle oxyéthyléné (20 EO), tel que le produit en dispersion aqueuse à 30 % vendu sous le nom de Structure 2001 par National Starch ; le copolymère d'acrylates/acrylate

modifié par des alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>polyoxyéthylénés (25 EO), tel que le latex copolymère à 30 à 32 % vendu sous le nom de Synthalen W2000 par 3V SA ; ou le terpolymère d'acide méthacrylique/méthyl acrylate/isocyanate de diméthyl-méta-isopropénylbenzyle d'alcool béhénylique éthoxylé, tel que le produit sous forme de dispersion aqueuse à 24% et comprenant 40 groupes oxyde d'éthylène divulgué dans le document EP-A-0 173 109.

- [0267] Il est préférable que le polymère anionique soit choisi dans le groupe consistant en polysaccharides tels qu'acide alginique, acide hyaluronique et polymères de cellulose (par ex, gomme de cellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, méthylcellulose, éthylhydroxyéthylcellulose et carboxyméthylcellulose), (co)polyacides aminés anioniques tels que les (co) polyacides glutamiques, (co)polyacides (méth)acryliques, (co)polyacides amiques, (co)polystyrène sulfonate, (co)poly(sulfates de vinyle), sulfate de dextrane, sulfate de chondroïtine, (co)polyacides maléiques, (co)polyacides fumariques, (co)polymères d'anhydride maléique, et des sels de ceux-ci.
- [0268] Le copolymère d'anhydride maléique peut comprendre un ou plusieurs comonomères d'anhydride maléique, et un ou plusieurs comonomères choisis parmi acétate de vinyle, alcool vinylique, vinylpyrrolidone, oléfines comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et styrène.
- [0269] Ainsi, on entend par « copolymère d'anhydride maléique » tout polymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs comonomères d'anhydride maléique et d'un ou plusieurs comonomères choisis parmi acétate de vinyle, alcool vinylique, vinylpyrrolidone, oléfines comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, telles qu'octadécène, éthylène, isobutylène, diisobutylène ou isooctylène, et styrène, les comonomères d'anhydride maléique étant facultativement partiellement ou totalement hydrolysés. On utilisera de préférence des polymères hydrophiles, c'est-à-dire des polymères ayant une solubilité dans l'eau supérieure ou égale à 2 g/l.
- [0270] On utilisera de préférence les copolymères obtenus par copolymérisation d'un ou plusieurs motifs anhydride maléique dont les motifs anhydride maléique sont sous la forme hydrolysée, et de manière davantage préférée sous forme de sels alcalins, par exemple sous forme de sels d'ammonium, de sodium, de potassium ou de lithium.
- [0271] Selon un aspect avantageux de la présente invention, le copolymère d'anhydride maléique peut présenter une fraction molaire de motifs anhydride maléique comprise entre 0,1 et 1, de manière davantage préférée entre 0,4 et 0,9.
- [0272] La masse molaire moyenne en poids du copolymère d'anhydride maléique peut être comprise entre 1 000 et 500 000, et de préférence entre 1 000 et 50 000.
- [0273] Il est préférable que le copolymère d'anhydride maléique soit un copolymère de styrène/anhydride maléique, et de manière davantage préférée un copolymère de

styrène/anhydride maléique sodique.

- [0274] On utilisera de préférence un copolymère de styrène et d'anhydride maléique dans un rapport de 50/50.
- [0275] On pourra utiliser, par exemple, le copolymère de styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel d'ammonium à 30% dans l'eau, vendu sous la référence SMA1000H® par Cray Valley ou le copolymère de styrène/anhydride maléique (50/50), sous forme de sel de sodium à 40% dans l'eau, vendu sous la référence SMA1000HNa® par Cray Valley.
- [0276] La quantité du (des) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01% en poids ou plus, de préférence de 0,03% en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 0,05% en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0277] La quantité du (des) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % en poids ou moins, de préférence de 0,5 % en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 0,1 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0278] La quantité du (des) polymère(s) anionique(s) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01% à 1% en poids, de préférence de 0,03% à 0,5% en poids, et de manière davantage préférée de 0,05% à 0,1% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0279] [Charge]
- [0280] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins une charge supplémentaire qui est différente de la (b) silice hydrophobe sphérique. Deux charges additionnelles ou plus peuvent être utilisées en combinaison. Ainsi, un seul type de charge supplémentaire ou une combinaison de différents types de charges supplémentaires peut être utilisé.
- [0281] Le terme « charge » doit être compris comme signifiant une particule incolore ou blanche, inorganique ou synthétique, insoluble dans un éventuel composant liquide de la composition selon la présente invention, quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée.
- [0282] La (les) charge(s) peut(vent) être inorganique(s) ou organique(s), et peut(vent) être de forme sphérique ou oblongue, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple, en feuille, cubique, hexagonale, orthorhombique, et similaires). On peut citer de manière non limitative talc, mica, silice (hydrophile), kaolin, séricite, talc calciné, mica calciné, séricite calcinée, mica synthétique, oxychlorure de bismuth, sulfate de baryum, nitrure de bore, carbonate de calcium, carbonate de magnésium, hydrogénéocarbonate de magnésium et hydroxyapatite, poudres formées de polyamide (Nylon®), de poly-β-alanine et de polyéthylène, poudres formées de polyuréthane, poudres

formées de polymères de tétrafluoroéthylène (Teflon®), lauryllysine, amidon, microsphères creuses polymères, telles que celles de poly(chlorure de vinylidène)/acrylonitrile, par exemple Expancel® (Nobel Industrie), ou de copolymères d'acide acrylique, microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), particules formées d'élastomères de polyorganosiloxane, carbonate de calcium précipité, carbonate de magnésium, carbonate de magnésium basique, microsphères creuses de silice, microcapsules de verre ou de céramique, ou des savons métalliques dérivés d'acides carboxyliques organiques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, tels que de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple stéarate de zinc, stéarate de magnésium, stéarate de lithium, laurate de zinc ou myristate de magnésium.

[0283] Pour la présente invention, des exemples de la charge incluent les oxydes métalliques, de préférence oxyde de titane, oxyde de zinc et un mélange de ceux-ci.

[0284] Une charge convenable pour la présente invention peut être, par exemple, une charge dont la taille moyenne des particules est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , et notamment comprise entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ , par exemple entre 4 et 20  $\mu\text{m}$ .

[0285] [Autres additifs facultatifs]

[0286] La composition selon la présente invention peut comprendre, outre les composants précités, des composants typiquement employés en cosmétique, notamment tensioactifs (en particulier, tensioactifs non ioniques) ou émulsifiants, épaississants hydrophiles ou lipophiles, solvants organiques volatils ou non, filtres UV inorganiques, silicones et dérivés de silicone autres que la (d) huile, extraits naturels dérivés d'animaux ou de végétaux, cires, et similaires, dans une plage qui n'altère pas les effets de la présente invention.

[0287] La composition selon la présente invention peut comprendre le(s) additif(s) facultatif(s) ci-dessus en une quantité de 0,01% à 50% en poids, de préférence de 0,05% à 30% en poids, et de manière davantage préférée de 0,1% à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0288] [Composition]

[0289] L'utilisation prévue de la composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique. Ainsi, la composition cosmétique selon la présente invention peut être destinée à être appliquée sur une substance kératineuse. Par substance kératineuse, on entend ici une matière contenant de la kératine comme élément constitutif principal, et des exemples de celle-ci incluent peau, cuir chevelu, ongles, lèvres, cheveux, et similaires. Ainsi, il est préférable que la composition cosmétique selon la présente invention soit utilisée pour un processus cosmétique de la substance kératineuse, en particulier la peau.

[0290] Ainsi, la composition cosmétique selon la présente invention peut être une composition cosmétique pour la peau, de préférence une composition de soin de la peau ou

une composition de maquillage de la peau, et de manière davantage préférée une composition de soin de la peau.

- [0291] La composition selon la présente invention peut être préparée en mélangeant les ingrédients essentiels et facultatifs ci-dessus selon l'un quelconque des processus bien connus des hommes du métier.
- [0292] Si nécessaire, les ingrédients essentiels ou facultatifs ci-dessus peuvent être chauffés. Ainsi, le chauffage peut être effectué lors du mélange des ingrédients essentiels et facultatifs ci-dessus.
- [0293] Selon la présente invention, la composition inclut le (a) filtre UV organique qui est huileux, et la (c) eau, elle peut être sous forme d'émulsion. La composition selon la présente invention se présente sous la forme d'une émulsion E/H.
- [0294] [Processus et utilisation cosmétique]
- [0295] La présente invention peut également concerner :
- [0296] un processus cosmétique pour une substance kératineuse telle que la peau, comprenant :
- [0297] l'application sur la substance kératineuse de la composition selon la présente invention ; et facultativement le séchage de la composition pour former un film, de préférence un film cosmétique, sur la substance kératineuse,
- [0298] et
- [0299] une utilisation de la composition selon la présente invention pour la préparation d'un film, de préférence un film cosmétique, sur une substance kératineuse telle que la peau.
- [0300] Par procédé cosmétique, on entend ici un procédé cosmétique non thérapeutique de soin et/ou de maquillage de la surface d'une substance kératineuse telle que la peau.
- [0301] Si la composition selon la présente invention inclut le gel DIC décrit ci-dessus, le film préparé par la composition selon la présente invention est capable de s'auto-cicatriser ou de s'auto-réparer. En d'autres termes, le film fourni par la composition selon la présente invention peut être automatiquement réparé même si le film est cassé en raison, par exemple, d'une éraflure et similaires, et par conséquent, la durabilité des effets cosmétiques fournis par le film peut être améliorée.
- [0302] En outre, le film susmentionné peut être résistant à l'eau dont le pH est inférieur ou égal à 7, et peut être éliminé avec de l'eau dont le pH est supérieur à 7, de préférence à 8 ou plus, et de manière davantage préférée à 9 ou plus. En d'autres termes, le film ci-dessus peut être résistant à l'eau dans des conditions neutres ou acides telles qu'un pH de 7 ou moins, de préférence dans une plage de 6 ou plus et 7 ou moins, et de manière davantage préférée dans une plage de 5 ou plus et 7 ou moins, tandis que le film ci-dessus peut être retiré dans des conditions alcalines telles qu'un pH de plus de 7, de préférence 8 ou plus, et de manière davantage préférée 9 ou plus. La limite supérieure du pH est de préférence 13, de manière davantage préférée 12, et de manière encore

davantage préférée 11.

- [0303] En conséquence, le film ci-dessus peut être résistant à l'eau, et donc, il peut rester sur une substance kératineuse telle que la peau même si la surface de la substance kératineuse est humide en raison, par exemple, de la sueur et de la pluie. D'autre part, le film ci-dessus peut être facilement retiré d'une substance kératineuse telle que la peau dans des conditions alcalines. Par conséquent, le film ci-dessus est difficile à enlever avec de l'eau, alors qu'il peut être facilement enlevé avec un savon qui peut fournir des conditions alcalines.
- [0304] Selon la présente invention, le film ci-dessus peut inclure le filtre UV organique qui est initialement présent dans la composition selon la présente invention, le film ci-dessus peut protéger une substance kératineuse telle que la peau des rayons UV, limitant ainsi le noircissement de la peau, améliorant la couleur et l'uniformité du teint, et/ou traitant le vieillissement de la peau.
- [0305] En outre, le film ci-dessus peut avoir des effets cosmétiques tels que l'absorption ou l'adsorption des mauvaises odeurs et/ou la protection de la substance kératineuse contre, par exemple, la saleté ou les polluants, en raison des propriétés du gel DIC dans le film, même si le film n'inclut aucun ingrédient actif cosmétique.
- [0306] En outre, le film susmentionné peut immédiatement changer ou modifier l'apparence de la peau en modifiant la réflexion de la lumière sur la peau et similaires, même si le film n'inclut aucun ingrédient actif cosmétique. Par conséquent, il peut être possible pour le film ci-dessus de dissimuler les défauts de la peau tels que les pores ou les rides. De plus, le film ci-dessus peut immédiatement changer ou modifier la sensation au toucher de la peau en changeant la rugosité de la surface de la peau et similaires. De plus, le film ci-dessus peut immédiatement protéger la peau en couvrant la surface de la peau et en protégeant la peau, en tant que barrière, des agressions environnementales telles que polluants, contaminants et similaires.
- [0307] Les effets cosmétiques ci-dessus peuvent être ajustés ou contrôlés en modifiant la composition chimique, l'épaisseur et/ou la rugosité de surface du film ci-dessus.
- [0308] Si le film ci-dessus inclut au moins un ingrédient actif cosmétique supplémentaire, le film peut avoir des effets cosmétiques fournis par le(s) ingrédient(s) actif(s) cosmétique(s) supplémentaire(s). Par exemple, si le film inclut au moins un ingrédient actif cosmétique choisi parmi agents anti-âge, agents anti-sébum, agents déodorants, agents anti-transpirants, agents blanchissants et un mélange de ceux-ci, le film peut traiter le vieillissement de la peau, absorber le sébum sur la peau, contrôler les odeurs sur la peau, contrôler la transpiration sur la peau, et/ou blanchir la peau.
- [0309] Il est également possible d'appliquer une composition cosmétique de maquillage sur le film ci-dessus après qu'il ait été appliqué sur la peau.
- [0310] En outre, la présente invention peut également concerner une utilisation de (b) au

moins une silice hydrophobe sphérique dans une composition sous la forme d'une émulsion E/H, comprenant (a) au moins un filtre UV organique, et (c) de l'eau, afin d'augmenter l'absorbance des UV de la composition et d'améliorer l'étalement de la composition. En d'autres termes, l'addition de (b) au moins une silice hydrophobe sphérique à une composition sous la forme d'une émulsion E/H comprenant (a) au moins un filtre UV, et (c) de l'eau peut renforcer l'absorbance des UV de la composition et améliorer l'aptitude à l'étalement de la composition sur une substance kératineuse telle que la peau.

[0311] En conséquence, la composition selon la présente invention, qui est sous la forme d'une émulsion E/H, comprenant à la fois (a) au moins un filtre UV, (b) au moins une silice hydrophobe sphérique, et (c) de l'eau, peut être facilement étalée sur une substance kératineuse telle que la peau, tout en assurant une forte protection contre les UV.

### **EXEMPLES**

[0312] La présente invention sera décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples. Cependant, ils ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention.

[0313] [Exemples 1 et 2 et exemples comparatifs 1 à 3]

[0314] [Préparation]

[0315] Chacune des compositions selon les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 à 3, sous la forme d'une émulsion E/H, a été préparée en mélangeant les ingrédients montrés dans le tableau 1. Les valeurs numériques des quantités d'ingrédients dans le tableau 1 sont toutes basées sur le « % en poids » de matières actives.

[0316] [Tableaux1]

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. Com p. 1	Ex. Com p. 2	Ex. Com p. 3
BIS-ÉTHYLHEXYLOXYPHÉNOL MÉ- THOXYPHÉNYL TRIAZINE	3	3	3	3	3
DROMÉTRIZOLE TRISILOXANE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ÉTHYLHEXYL TRIAZONE	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
BENZOATE DE DIÉTHYLAMINO HY- DROXYBENZOYL HEXYLE	4	4	4	4	4
HOMOSALATE	7	7	7	7	7
SALICYLATE D'ÉTHYLHEXYLE	3	3	3	3	3
SÉBACATE DE DIISOPROPYLE	5	5	5	5	5
POLY ACRYLATE D'ALKYLE EN C <sub>10-30</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
STÉARATE DE MAGNÉSIUM	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CAPRYLYL GLYCOL	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CÉTYL PEG/PPG-10/1 DIMÉTHICONE	1	1	1	1	1
ACIDE ISOSTÉARIQUE	1	1	1	1	1
POLYRICINOLÉATE DE POLYGLYCÉRYLE-6	1	1	1	1	1
DIMÉTHICONE PEG-10	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DIOXYDE DE TITANE	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
HECTORITE DE DISTÉARDIMONIUM (et) CARBONATE DE PROPYLÈNE	3	3	3	3	3
ISODODÉCANE	11	11	11	11	11
TRIMÉTHYLSILOXYSILICATE	1	1	1	1	1
ISOHEXADÉCANE	2,678 15	1,678 15	2,678 15	1,678 15	3,678 15
EAU	20	20	20	20	20
POLYQUATERNIUM-67	0,085	0,085	0,085	0,085	0,085
ACIDE PHYTIQUE	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035

HYDROXYDE DE SODIUM	0,001 85	0,001 85	0,001 85	0,001 85	0,001 85
PROPYLÈNE GLYCOL	3	3	3	3	3
PENTYLÈNE GLYCOL	3	3	3	3	3
DISUCCINATE D'ÉTHYLÈNEDIAMINE TRISODIQUE	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CELLULOSE	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
SILICE	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
SILYLATE DE SILICE (Airlica TL-10 de Tokuyama Corp.)	1	2	-	-	-
SILYLATE DE SILICE (Dowsil VM-2270 Aerogel Fine Particles from Dow)	-	-	1	2	-
DIMÉTHICONE (et) POLYMÈRE RÉTICULÉ DE DIMÉTHICONE/VINYL DIMÉTHICONE	1	1	1	1	1
DIMÉTHICONE (et) POLYMÈRE RÉTICULÉ DE DIMÉTHICONE/POLYGLYCÉRINE-3	1	1	1	1	1
PARFUM	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
ÉTHANOL	8	8	8	8	8
TOCOPHÉROL	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ÉVALUATION					
Aptitude à l'étalement	4	3	2	1	5
Absorbance des UV	2,1	2,2	1,8	1,5	1,6

- [0317] SILYLATE DE SILICE (Airlica TL-10 de Tokuyama Corp.) : silice hydrophobe sphérique
- [0318] SILYLATE DE SILICE (Dowsil VM-2270 Aerogel Fine Particles de Dow) : silice hydrophobe non-sphérique
- [0319] [Évaluations]
- [0320] (Aptitude à l'étalement)
- [0321] 5 panélistes professionnels ont évalué « l'aptitude à l'étalement » en utilisant la même quantité de chacune des compositions selon les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 à 3.
- [0322] Chaque panéliste a pris chaque composition dans ses mains, puis l'a appliquée sur son visage pour évaluer « l'aptitude à l'étalement » lors de l'application de chaque composition, et l'a notée de 1 (très mauvais) à 5 (très bon), puis a calculé la moyenne.

- [0323] Les résultats sont montrés dans le tableau 1.
- [0324] (Absorbance des UV)
- [0325] Chacune des compositions selon les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 à 3 a été agitée 10 fois dans un récipient bouché pour être homogène. Chacune des compositions homogènes a été transférée sur une plaque (plaque Helio HD 6, PMMA, rugosité : 6  $\mu\text{m}$ ) à l'aide d'une pipette réglable en une quantité de 20 mg/cm<sup>2</sup>, puis étalée uniformément avec les doigts. La plaque enduite a été séchée à l'air pendant 15 minutes à température ambiante. La plaque d'échantillon obtenue a été placée dans un analyseur de transmittance ultraviolette Labsphere (modèle UV-2000 de Solar Light Company, Philadelphie, Pennsylvanie). L'irradiation des rayons UV a eu lieu en 12 points sur la plaque d'échantillon. L'absorbance des UV par la plaque d'échantillon dans la plage de longueur d'onde de 290 à 420 nm a été enregistrée.
- [0326] Les résultats sont montrés dans la [Fig.1].
- [0327] En outre, l'absorbance des UV à 310 nm des compositions selon les exemples 1 et 2 et les exemples comparatifs 1 à 3 est montrée dans le tableau 1.
- [0328] Il ressort clairement de la [Fig.1] que les compositions selon les exemples 1 et 2 ont une absorbance des UV plus élevée que les compositions selon les exemples comparatifs 1 à 3, en particulier de 290 nm à 380 nm. On peut reconnaître que l'amélioration de l'absorbance des UV est due à l'utilisation de silice hydrophobe sphérique.
- [0329] Au vu des résultats de l'évaluation montrés dans le tableau 1 et la [Fig.1], il est clair que les compositions selon les exemples 1 et 2 présentent un bon équilibre entre une aptitude à l'étalement élevée et une meilleure absorbance des UV. Ainsi, les compositions selon les exemples 1 et 2 peuvent fournir à la fois une excellente texture et une protection UV améliorée.

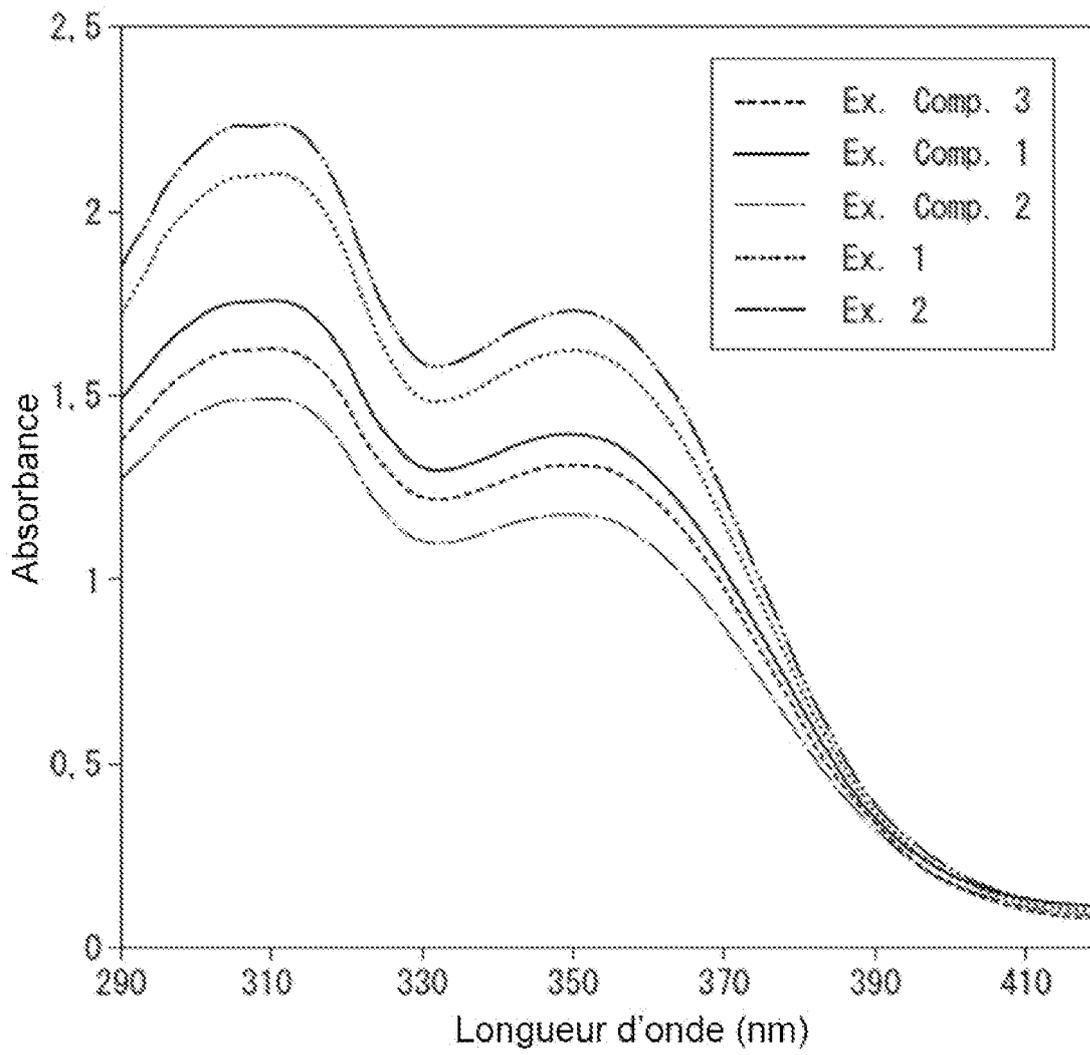
## Revendications

- [Revendication 1] Composition sous la forme d'une émulsion E/H, comprenant :
- (a) au moins un filtre UV organique ;
  - (b) au moins une silice hydrophobe sphérique qui a une surface spécifique déterminée par le procédé BET de 200 m<sup>2</sup>/g ou plus ; et
  - (c) de l'eau,
- dans laquelle le rapport pondéral de la quantité du (des) (a) filtre(s) UV sur la quantité de la (des) (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition est de 10 à 25.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle le (a) filtre UV organique est choisi dans le groupe consistant en méthoxydibenzoylméthane de butyle, méthoxycinnamate d'éthylhexyle, homosalate, salicylate d'éthylhexyle, octocrylène, benzophénone-3, benzophénone-4, benzophénone-5, 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoate de n-hexyle, 1,1'-(1,4-pipérazinediyl)bis[1-[2-[4-(diéthylamino)-2-hydroxybenzoyl]phényl]-méthanone 4-méthylbenzylidène camphre, éthylhexyl triazone, bis-éthylhexyloxyphénol méthoxyphényl triazine, diéthylhexyl butamido triazone, 2,4,6-tris(dinéopentyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine, 2,4,6-tris(4'-aminobenzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine, 2,4-bis-(4'-aminobenzalmalonate de n-butyle)-6-[(3-{1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyloxy]-disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine, 2,4,6-tris-(di-phényl)-triazine, 2,4,6-tris-(ter-phényl)-triazine, méthylène bis-benzotriazolyl tétraméthylbutylphénol, drométrizole trisiloxane, polysilicone-15, 4'-méthoxybenzalmalonate de dinéopentyle, 1,1-dicarboxy(2,2'-diméthylpropyl)-4,4-diphénylbutadiène, 2,4-bis[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phényl)imino]-6-(2-éthylhexyl)imino-1,3,5-triazine, méthosulfate de camphre benzalkonium et des mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle la (b) silice hydrophobe sphérique a une circularité moyenne déterminée par un procédé d'analyse d'image de 0,8 ou plus, et de préférence de 0,82 ou plus.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la (b) silice hydrophobe sphérique a une capacité d'absorption d'huile, mesurée au point humide, de 2 ml/g ou plus, de préférence de 3

ml/g ou plus, de manière davantage préférée de 4 ml/g ou plus, et de manière préférée de 5 ml/g ou plus.

- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la (b) silice hydrophobe sphérique a une surface spécifique déterminée par le procédé BET de 400 m<sup>2</sup>/g ou plus, et de manière davantage préférée de 500 m<sup>2</sup>/g ou plus.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la (b) silice hydrophobe sphérique a un volume de pores déterminé par le procédé BJH de 1 ml/g ou plus, de préférence 2 ml/g ou plus, et de manière davantage préférée 3 ml/g ou plus.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la (b) silice hydrophobe sphérique a un rayon de pore maximal déterminé par le procédé BJH de 5 nm ou plus, de préférence de 10 nm ou plus, et de manière davantage préférée de 12 nm ou plus.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la (b) silice hydrophobe sphérique a une taille moyenne de particules de 0,5 µm à 30 µm, de préférence de 1 µm à 20 µm, et de manière davantage préférée de 2 µm à 15 µm.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la quantité de la (des) (b) silice(s) hydrophobe(s) sphérique(s) dans la composition est de 0,1 % à 15 % en poids, de préférence de 0,5 % à 10 % en poids, et de manière davantage préférée de 1 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Fig. 1]



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2021/132044 A1 (OREAL [FR]; KAWAMOTO  
MAKOTO [JP]; OGAMI KAZUNORI [JP])  
1 juillet 2021 (2021-07-01)

US 2014/370062 A1 (FAGEON LAURE [FR] ET  
AL) 18 décembre 2014 (2014-12-18)

JP 2018 188498 A (OREAL)  
29 novembre 2018 (2018-11-29)

US 2010/202984 A1 (LANGHALS HEINZ [DE] ET  
AL) 12 août 2010 (2010-08-12)

US 2011/020250 A1 (BREYFOGLE LAURIE ELLEN  
[US] ET AL) 27 janvier 2011 (2011-01-27)

JP 2011 088832 A (SHINETSU CHEMICAL CO)  
6 mai 2011 (2011-05-06)

US 6 335 037 B1 (ICHINOHE SHOJI [JP] ET  
AL) 1 janvier 2002 (2002-01-01)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT