

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 décembre 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/096377 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/06, 7/50
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/01845
- (22) Date de dépôt international : 31 mai 2002 (31.05.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
01/07162 31 mai 2001 (31.05.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PERRON, Béatrice [FR/FR]; 15, parc de Diane, F-78350 Jouy en Josas (FR). RESTLE, Serge [FR/FR]; 38, rue du Maréchal Joffre, F-95390 Saint-Prix (FR). GIROUD, Franck [FR/FR]; 15, rue Martissot, F-92110 Clichy (FR). SAMAIN, Henri [FR/FR]; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR).
- (74) Mandataire : BOURDEAU, Françoise; L'Oréal - DPI, 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING CALCIUM CARBONATE PARTICLES AND A COMBINATION OF SURFACTANTS

(54) Titre : COMPOSITION COSMÉTIQUE COMPRENANT DES PARTICULES DE CARBONATE DE CALCIUM ET UNE ASSOCIATION DE TENSIOACTIFS

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition, in particular for hair care, comprising, in a cosmetically acceptable medium: (a) solid particles containing at least 10 wt. % of carbonate calcium; (b) a combination of at least two surfactants, selected among combinations: of at least an anionic surfactant (i) and of at least an amphoteric surfactant (ii) or of at least an anionic surfactant (i) and of at least a non-ionic surfactant (iii); (c) a cationic polymer whereof the cationic charge density is not more than 7 meq/g and, preferably, not less than 0.05 meq/g.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition cosmétique, notamment capillaire, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable: (a) des particules solides contenant au moins 10 % en poids de carbonate de calcium; (b) une association d'au moins deux tensioactifs, choisie parmi les associations: d'au moins un tensioactif anionique (i) et d'au moins un tensioactif amphotère (ii) ou d'au moins un tensioactif anionique (i) et d'au moins un tensioactif non ionique (iii); (c) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 7 meq/g et, de préférence, supérieure ou égale à 0,05 meq/g.



WO 02/096377 A1

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT DES PARTICULES DE CARBONATE DE CALCIUM ET UNE ASSOCIATION DE TENSIOACTIFS

5

La présente invention est relative à une composition cosmétique, notamment capillaire, contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, des particules de carbonate de calcium et une association de tensioactifs. Elle vise également un procédé de traitement cosmétique des cheveux comprenant l'application de cette composition
10 ainsi que son utilisation en tant que produit capillaire rincé.

Pour le nettoyage et/ou le lavage des cheveux, l'utilisation de compositions capillaires détergentes (ou shampooings), à base essentiellement d'agents tensioactifs classiques de types notamment anionique, non-ionique et/ou amphotère, mais plus
15 particulièrement de type anionique, est courante. Ces compositions sont appliquées sur cheveux mouillés et la mousse générée par massage ou friction avec les mains permet, après rinçage à l'eau, l'élimination des diverses salissures initialement présentes sur les cheveux.

20 Ces compositions de base possèdent certes un bon pouvoir lavant, mais les propriétés cosmétiques intrinsèques qui leur sont attachées restent toutefois assez faibles, notamment en raison du fait que le caractère relativement agressif d'un tel traitement de nettoyage peut entraîner à la longue sur la fibre capillaire des dommages plus ou moins marqués liés en particulier à l'élimination progressive des lipides ou protéines contenues
25 dans ou à la surface de cette dernière.

Aussi, pour améliorer les propriétés cosmétiques des compositions ci-dessus, et plus particulièrement de celles qui sont appelées à être appliquées sur des cheveux sensibilisés (i.e. des cheveux qui se trouvent abîmés ou fragilisés notamment sous l'action
30 chimique des agents atmosphériques et/ou de traitements capillaires tels que permanentes, teintures ou décolorations), il est maintenant usuel d'introduire dans ces dernières des agents cosmétiques complémentaires dits agents conditionneurs destinés principalement à réparer ou limiter les effets néfastes ou indésirables induits par les différents traitements ou

agressions que subissent, de manière plus ou moins répétés, les fibres capillaires. Ces agents conditionneurs peuvent bien entendu également améliorer le comportement cosmétique des cheveux naturels.

5 Les agents conditionneurs les plus couramment utilisés à ce jour dans des shampooings sont les polymères cationiques, les silicones et/ou les dérivés de silicone, qui confèrent en effet aux cheveux lavés, secs ou mouillés, une facilité de démêlage et une douceur nettement accrue par rapport à ce qui peut être obtenu avec les compositions nettoyantes correspondantes qui en sont exemptes.

10

Cependant, ces avantages cosmétiques s'accompagnent malheureusement également, sur cheveux séchés, de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la coiffure, un manque de lissage.

15

En outre, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients. En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion entre les fibres affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas

20 de cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

25

Il a déjà été proposé l'utilisation de particules dans des compositions rincées, de façon à améliorer le toucher et l'aspect des cheveux. A titre d'illustration, le brevet US 5 334 376 propose l'ajout de particules de carbonate de calcium dans des compositions de conditionnement des cheveux contenant une silicone, un alcool gras et une amide.

30

Dans la demande de brevet DE 199 46 784, il a également été proposé l'utilisation de particules de différents oxydes, hydroxydes, carbonates, silicates ou phosphates, dans des compositions capillaires, pour réduire l'aspect gras des cheveux. Il est prévu, en toutes généralités, d'associer ces particules aux ingrédients classiques des shampooings.

35

Toutefois, et malgré les progrès réalisés récemment dans le domaine des produits capillaires rincés et notamment des shampooings, ces derniers ne donnent pas vraiment

complètement satisfaction, de sorte qu'un fort besoin existe encore actuellement quant à pouvoir disposer de nouveaux produits présentant, au niveau de l'une ou de plusieurs des propriétés cosmétiques, de meilleures performances.

5 La Demanderesse a découvert, de manière surprenante et inattendue, qu'en choisissant judicieusement la base de tensioactifs et l'agent de conditionnement, associés avec des particules de carbonate de calcium, il était possible d'améliorer les résultats obtenus avec les produits cosmétiques, notamment capillaires rincés, en terme de propriétés cosmétiques et de mise en forme. En particulier, on apporte de la texture aux
10 cheveux (sensation d'épaisseur accrue) et une meilleure tenue de la coiffure.

L'invention a pour objet une composition cosmétique, notamment capillaire, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable :

- (a) des particules solides contenant au moins 10 % en poids de carbonate de calcium ;
- 15 (b) une association d'au moins deux tensioactifs, choisie parmi les associations:
 - d'au moins un tensioactif anionique (i) et d'au moins un tensioactif amphotère (ii)
 - ou
 - d'au moins un tensioactif anionique (i) et d'au moins un tensioactif non ionique (iii) ;
- 20 (c) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 7 meq/g et, de préférence, supérieure ou égale à 0,05 meq/g.

De préférence, le rapport pondéral de concentrations du ou des tensioactifs anioniques aux tensioactifs non ioniques et/ou amphotères est supérieur à 1.

25 Un autre objet de la présente invention consiste en un procédé de traitement cosmétique des cheveux mettant en œuvre la composition selon l'invention.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de la composition en cosmétique capillaire, notamment en application capillaire rincée.

30 D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

PARTICULES DE CARBONATE DE CALCIUM

Les particules contenant au moins 10 % en poids de carbonate de calcium
5 présentent, de préférence, une taille primaire moyenné en nombre comprise entre 2
nm et 2 μm , plus préférentiellement entre 5 et 500 nm, et plus préférentiellement
encore entre 10 et 250 nm.

Les particules selon l'invention peuvent, par exemple, avoir une forme
10 quelconque, par exemple la forme de sphères, de paillettes, d'aiguilles, de plaquettes
ou des formes totalement aléatoires.

Conformément à la présente invention, la particule peut être une particule
massique formée entièrement de carbonate de calcium. Le carbonate de calcium peut
15 également constituer totalement ou partiellement le cœur de la particule, ce dernier
étant recouvert d'un autre constituant, comme par exemple, un oxyde, un silicate ou
un métal. Le carbonate de calcium peut encore former uniquement le revêtement d'un
substrat de constitution chimique différente, comme par exemple un oxyde, un silicate
ou un métal.

20 Au sens de la présente invention, on entend par "*taille primaire de particule*",
la dimension maximale qu'il est possible de mesurer entre deux points diamétralement
opposés d'une particule individuelle. La taille peut être déterminée, par exemple, par
microscopie électronique à transmission ou à partir de la mesure de la surface
25 spécifique par la méthode BET ou bien par l'intermédiaire d'un granulomètre laser.

Dans le cas où les particules sont formées par du carbonate de calcium et
d'autres charges, le carbonate de calcium se trouve à l'état libre et ne forme pas de
liaisons chimiques avec les autres charges. Il s'agit alors d'un alliage entre le
30 carbonate de calcium et d'autres charges, notamment avec des oxydes de métaux ou
de métalloïdes, en particulier obtenu par fusion thermique de ces différents
constituants.

Lorsque les particules contenant au moins 10 % en poids de carbonate de calcium comprennent, en outre, un oxyde de métal ou de métalloïde, celui-ci est notamment choisi parmi l'oxyde de silicium, de bore ou d'aluminium.

5 De préférence, les particules contiennent au moins 50 % en poids de carbonate de calcium, mieux encore au moins 70 % en poids, et les particules constituées à plus de 90 % en poids de carbonate de calcium sont particulièrement préférées selon la présente invention.

10 Plus avantageusement encore, les particules contenant au moins 10 % en poids de carbonate de calcium, sont des particules de carbonate de calcium substantiellement pur.

15 Les particules contenant du carbonate de calcium selon l'invention sont, notamment, utilisées en une quantité comprise entre 0,01 % et 30 % en poids, et de préférence entre 0,05 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Le carbonate de calcium convenant dans les compositions de la présente invention peut être d'origine naturelle ou peut être d'origine synthétique. Dans ce dernier cas, il peut être obtenu à partir d'oxyde de calcium, de peroxyde de calcium, d'acétate ou d'éthylate de calcium.

La composition selon l'invention peut également contenir d'autres types de particules, par exemple, des particules d'oxyde de titane ou de zinc, d'aluminium.

25

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

30

A titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment les sels (en particulier, sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les

alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges. Les tensioactifs anioniques du type acides ou sels d'éthers carboxyliques polyoxyalkylénés sont en particulier ceux qui répondent à la formule (1) suivante :



dans laquelle :

R_1 désigne un groupement alkyle ou alkylaryle, et n est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) pouvant varier de 2 à 24 et de préférence de 3 à 10, le radical alkyle ayant entre 6 et 20 atomes de carbone environ, et aryle désignant de préférence phényle,

A désigne H, ammonium, Na, K, Li, Mg ou un reste monoéthanolamine ou triéthanolamine. On peut également utiliser des mélanges de composés de formule (1) en particulier des mélanges dans lesquels les groupements R_1 sont différents.

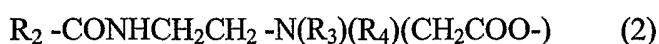
Parmi tous ces tensioactifs anioniques, on préfère utiliser plus particulièrement les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates, ainsi que leurs mélanges.

30

(ii) Tensioactif(s) amphotère(s) :

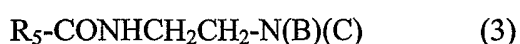
Les agents tensioactifs amphotères peuvent être notamment des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :



dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle dérivé d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₅ désigne un radical alkyle d'un acide R₅ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

25

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

30

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

(iii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions
5 Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de
10 groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de
15 préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀ - C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides
20 constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

Avantageusement, les concentrations relatives des tensioactifs dans la composition sont celle-ci :

- 25
- les tensioactifs anioniques (i) sont présents à raison de 2 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition ;
 - les tensioactifs amphotères (ii) sont présents à raison de 1 à 50 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition ;
 - les tensioactifs non ioniques (iii) sont présents à raison de 1 à 50 % en poids,
30 de préférence de 1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl(C₁₂-C₁₄) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl (C₁₂-

C₁₄)éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, parmi les alkyl(C₁₂-C₁₄)amido sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine(C₁₄-C₁₆) sulfonate de sodium en mélange avec :

- 5 - soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;
- 10 - soit un agent tensioactif amphotère de type zwitterionique tel que les alkylamidobétaïnes et les alkylbétaïnes en particulier la cocobétaïne commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.

15 POLYMERE CATIONIQUE

Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention ont en général un poids moléculaire moyen en masse d'au moins 5000, préférentiellement d'au moins 10.000 et inférieur à 10.000.000 et plus particulièrement allant de 100.000 à 2.000.000. Ils ont en

20 général des motifs contenant un atome d'azote tels que des motifs ammoniums quaternaires ou amino ou leurs mélanges. Leur densité de charge cationique est inférieure ou égale à 7 meq/g et, de préférence, supérieure ou égale à 0,05 meq/g, et plus préférentiellement, cette densité de charge est comprise entre 0,5 et 7 meq/g. La densité de charge peut être déterminée selon la méthode Kjeldahl. Elle correspond en général à un pH de l'ordre de 3 à

25 9.

Parmi les polymères cationiques utilisables selon l'invention, on peut citer les copolymères de monomères vinyliques ayant des fonctions amines ou ammoniums quaternaires avec des monomères à insaturation éthylénique hydrosolubles tels que

30 l'acrylamide, le méthacrylamide, les alkyl- ou dialkyl(méth)acrylamides, les alkyl(méth)-acrylates, le vinylcaprolactone, le vinylpyrrolidone ; ou biens d'autres monomères tels que les esters vinyliques, l'alcool vinylique, l'anhydride maléique, le propylène-glycol, l'éthylène glycol. Les groupes alkyls ou dialkyls des fonctions amines ou ammoniums sont de préférence en C₁-C₉ et plus préférentiellement en C₁-C₃.

Les amines peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires. Les amines secondaires et tertiaires sont préférentielles.

5 Les monomères vinyliques amino-substitués peuvent être polymérisés sous leur forme amine puis éventuellement quaternisés. Les amines peuvent être également quaternisées après la formation du polymère. Par exemple, les fonctions amines tertiaires peuvent être quaternisées par réaction avec un sel de formule R'X où R' est un radical alkyle de chaîne courte (en C₁-C₇ de préférence et plus particulièrement en
10 C₁-C₃) et X est un anion formant un sel hydrosoluble avec l'ammonium quaternaire.

Parmi les monomères vinyliques à fonction amines ou ammoniums quaternaires, on peut citer par exemple des composés vinyliques substitués par un groupe du type dialkylaminoalkyl (méth)acrylate, monoalkyl-aminoalkyl (méth)acrylate ; des sels de
15 trialkyl-méthacryloxyalkyl ammonium ; des sels diallyliques d'ammonium quaternaire ; des monomères vinyliques quaternaires ayant des cycles portant des atomes d'azote tels que pyridinium, imidazolium, pyrrolidone quaternisée comme alkylvinylimidazolium, alkyl-vinylpyridinium, les sels quaternaires d'alkylvinyl pyrrolidone. Les portions alkyls de ces monomères sont de préférence des alkyls en C₁-C₃ et plus préférentiellement des alkyls
20 en C₁ ou C₂.

On peut également citer comme monomères vinyliques amino-substitués, les dialkylaminoalkyl (méth)acrylates, les dialkylaminoalkyl (méth)acrylamides. Les groupes alkyls ou dialkyls sont de préférence en C₁-C₉ et plus préférentiellement en C₁-C₃.

25

Les polymères cationiques de l'invention peuvent comprendre des mélanges de monomères vinyliques dérivés d'amines et/ou de monomères vinyliques dérivés d'ammoniums quaternaires et/ou d'autres monomères compatibles. On peut citer, à titre d'exemple :

30

- les copolymères de 1-vinylpyrrolidone et de sel de 1-vinyl-3-méthylimidazolium (chlorure par exemple) (appelé Polyquaternium-16 dans le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom LUVIQUAT par la société BASF ;

- les copolymères de 1-vinyl-2-pyrrolidone et de diméthylaminoéthylméthacrylate (appelés Polyquaternium-11 selon le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom GAFQUAT (par exemple le GAFQUAT 755N) par la société GAF CORPORATION ;

5

- les homopolymères de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Polyquaternium 5 selon le CTFA) et les copolymères d'acrylamide et de chlorure de diméthyl-diallylammonium (Polyquaternium-7 selon le CTFA) tels que ceux vendus sous le nom MERQUAT 550 et MERQUAT S par la Société MERCK ;

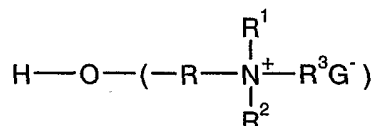
10

- les sels d'acides minéraux d'aminoalkylesters d'homo et de copolymères d'acides carboxyliques insaturés ayant de 3 à 5 atomes de carbone tels que ceux décrits dans le brevet USP 4 009 256.

15

Parmi les polymères cationiques utilisables, on peut citer aussi les polysaccharides cationiques tels que les dérivés de cellulose cationiques et les dérivés de l'amidon cationiques.

Parmi les polysaccharides cationiques, on peut citer les polymères de formule :



20

où :

H est un reste d'anhydroglucose tel que l'amidon ou un reste d'anhydroglucose cellulosique ;

25

R est un alkylène, un oxyalkylène, un polyoxyalkylène ou un hydroxyalkylène ou leurs mélanges ;

R¹, R² et R³, identiques ou différents, désignent un groupe alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkoxyalkyle ou alkoxyaryle ; chaque groupe contenant jusqu'à 18 atomes de carbone et le nombre total d'atomes de carbone par unité cationique est de préférence inférieure ou égale à 20.

30

G⁻ est un anion résultant de la quaternisation de l'amine NR¹R²R³.

Parmi les polymères cellulosiques cationiques, on peut citer ceux vendus par la
5 société AMERCHOL CORP. sous les noms JR et LR tels que les sels
d'hydroxyéthylcellulose quaternaires obtenus par réaction avec un époxyde substitué par
un triméthylammonium (polyquaternium-10 selon le CTFA). On peut citer également les
sels d'hydroxyéthyl-cellulose quaternaires obtenus par réaction avec un époxyde substitué
par le lauryl-diméthylammonium (polyquaternium-24 selon le CTFA) comme ceux vendus
10 sous le nom POLYMER LM200 par AMERCHOL CORP.

On peut citer également, comme polymères cationiques utilisables selon l'invention,
les dérivés de gomme de guar cationiques tels que le chlorure d'hydroxypropyltrimonium
de guar vendu sous les noms JAGUAR par la société CELANESE CORP.

15 On peut citer également les éthers celluloses quaternaires telles que celles décrites
dans le brevet USP. 3 962 418 et les copolymères de cellulose étherifiés et d'amidon tels
que ceux décrits dans le brevet US 3 958 581.

20 Les polymères cationiques sont présents, dans les compositions selon l'invention,
dans des proportions allant, de préférence, de 0,01 à 5 % en poids et de préférence de 0,1 à
3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

COMPOSITION

25 Le milieu aqueux cosmétiquement acceptable peut être constitué uniquement par de
l'eau ou par un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables ou
par un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables, tel qu'un alcool inférieur en C₁-
C₄, comme l'éthanol, l'isopropanol, le tertiobutanol, le n-butanol; les alkylèneglycols
30 comme le propylèneglycol, les éthers de glycols.

De préférence, le milieu cosmétiquement acceptable contient de l'eau.

Les compositions détergentes selon l'invention présentent un pH final généralement compris entre 3 et 10. De préférence, ce pH est compris entre 4 et 8. L'ajustement du pH à la valeur désirée peut se faire classiquement par ajout d'une base (organique ou minérale) dans la composition, par exemple de l'ammoniaque ou une (poly)amine primaire, 5 secondaire ou tertiaire comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine ou la propanediamine-1,3, ou encore par ajout d'un acide, de préférence un acide carboxylique tel que par exemple l'acide citrique.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir en plus de l'association 10 définie ci-dessus des agents régulateurs de viscosité tels que des électrolytes, ou des agents épaississants (associatifs ou non associatifs). On peut citer en particulier le chlorure de sodium, le xylène sulfonate de sodium, les scléroglycanes, les gommes de xanthane, les alcanolamides d'acide gras, les alcanolamides d'acide alkyl éther carboxylique éventuellement oxyéthylénés avec jusqu'à 5 moles d'oxyde d'éthylène tel que le produit 15 commercialisé sous la dénomination "AMINOL A15" par la société CHEM Y, les acides polyacryliques réticulés et les copolymères acide acrylique / acrylates d'alkyle en C₁₀-C₃₀ réticulés. Ces agents régulateurs de viscosité sont utilisés dans les compositions selon l'invention dans des proportions pouvant aller jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir, de préférence, jusqu'à 5 % d'agents nacrants ou opacifiants bien connus dans l'état de la technique tels que par exemple les alcools gras supérieurs à C₁₆, les dérivés acylés à chaîne grasse tels que les monostéarates ou distéarates d'éthylène glycol ou de 25 polyéthylèneglycol, les éthers à chaînes grasses tels que par exemple le distéaryléther ou le 1-(hexadécyloxy)-2-octadécanol.

Les compositions conformes à l'invention peuvent éventuellement comprendre en outre au moins un additif choisi parmi les synergistes de mousses tels que des 1,2- 30 alcanediols en C₁₀-C₁₈ ou des alcanolamides gras dérivés de mono ou de diéthanolamine, les filtres solaires siliconés ou non, les agents tensioactifs cationiques, les polymères anioniques, non ioniques, amphotères ou cationiques autres que ceux de l'invention, les protéines, les hydrolysats de protéines, les hydroxyacides, les vitamines, les provitamines

tels que le panthénol, les silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques, réticulées ou non, organomodifiées ou non.

5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association conforme à l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 Ces additifs sont, éventuellement, présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0,0001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon sa nature et sa fonction.

15 Ces compositions peuvent se présenter sous la forme de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes ou de gels et elles conviennent principalement au lavage, au soin des matières kératiniques en particulier des cheveux et de la peau et encore plus particulièrement des cheveux.

20 Lorsque les compositions conformes à l'invention sont mises en oeuvre comme des shampooings classiques, elles sont simplement appliquées sur cheveux mouillés et la mousse générée par massage ou friction avec les mains est ensuite éliminée, après un éventuel temps de pause, par rinçage à l'eau, l'opération pouvant être répétée une ou plusieurs fois.

25 L'invention a également pour objet un procédé de lavage et de conditionnement des matières kératiniques, telles que notamment les cheveux, consistant à appliquer une composition telle que définie ci-dessus, puis à effectuer un rinçage à l'eau après un éventuel temps de pause.

30 Les compositions selon l'invention sont utilisées, de préférence, comme shampooings pour le lavage et le conditionnement des cheveux et ils sont appliqués dans ce cas-là sur les cheveux humides dans des quantités efficaces pour les laver, cette application étant suivie d'un rinçage à l'eau.

Les compositions conformes à l'invention sont également utilisables comme gel-douche pour le lavage et le conditionnement des cheveux et/ou de la peau, auquel cas ils sont appliqués sur la peau et/ou les cheveux humides et sont rincés après application.

5 Les compositions de l'invention peuvent également être utilisées en non rincé, et en particulier dans des lotions, dans des gels, dans des mousses ou dans des aérosols.

Des exemples concrets, mais nullement limitatif, illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

10

EXEMPLES :

On réalise les deux shampooings ci-après :

15

Shampooing A

Lauryl sulfate de triéthanolamine à 40 % m.a.31,3 %

Cocoyl amidopropyl bétaine (1) à 38 % m.a.6,6 %

Polymère cationique (2)3,1 %

Carbonate de calcium en poudre (3).....3 %

20

Qsp pH=7

Qsp eau = 100

Shampooing B

Lauryl sulfate de triéthanolamine à 40 % m.a.31,3 %

25

Alkyl (C1/C9) polyglucoside [1,4] (4).....6,3 %

Polymère cationique (2)3,1 %

Carbonate de calcium en poudre (3).....3 %

Qsp pH=7

Qsp eau = 100

30

(1) en solution aqueuse

(2) chlorure de diméthyl diallyl ammonium/acrylamide 50/50 en solution aqueuse à 8 % protégée

(3) OMYA PUR 3S commercialisé par OMYA

(4) en solution aqueuse à 40 %

5 La composition présente une texture agréable lors de l'application sur des cheveux humides. Sa rinçabilité est bonne. Les cheveux mouillés ne sont pas chargés et la mise en forme est aisée.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition cosmétique, notamment capillaire, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable :
- (c) des particules solides contenant au moins 10 % en poids de carbonate de calcium ;
- (d) une association d'au moins deux tensioactifs, choisie parmi les associations:
- d'au moins un tensioactif anionique (i) et d'au moins un tensioactif amphotère (ii)
ou
- 10 - d'au moins un tensioactif anionique (i) et d'au moins un tensioactif non ionique (iii) ;
- (e) un polymère cationique dont la densité de charge cationique est inférieure ou égale à 7 meq/g et, de préférence, supérieure ou égale à 0,05 meq/g.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les particules contenant au moins 10 % en poids de carbonate de calcium présentent une taille primaire moyenne en nombre comprise entre 2 nm et 2 μ m, plus préférentiellement entre 5 et 500 nm, et plus préférentiellement encore entre 10 et 250 nm.
- 20 3. Composition selon la revendication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules contiennent au moins 50 % en poids de carbonate de calcium, mieux encore au moins 70 % en poids, et encore mieux plus de 90 % en poids de carbonate de calcium.
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules sont des particules de carbonate de calcium substantiellement pur.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules contenant du carbonate de calcium sont utilisées en une quantité comprise entre 0,01 % et 30 % en poids, et de préférence entre 0,05 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le ou lesdits tensioactifs anioniques (i) sont présents à raison de 2 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou lesdits tensioactifs amphotères (ii) sont présents à raison de 1 à 50 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou lesdits tensioactifs non ioniques (iii) sont présents à raison de 1 à 50 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport pondéral de concentrations du ou des tensioactifs anioniques aux tensioactifs non ioniques et/ou amphotères est supérieur à 1.

20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit tensioactif anionique (i) est choisi les alkyl(C₁₂-C₁₄) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl (C₁₂-C₁₄)éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, parmi les alkyl(C₁₂-C₁₄)amido sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine(C₁₄-C₁₆) sulfonate de sodium.

25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 9, caractérisée par le fait que ledit tensioactif amphotère (ii) est choisi parmi les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique, les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

30

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8 et 9, caractérisée par le fait que ledit tensioactif non ionique (iii) est choisi parmi les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone,

le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30.

5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la densité de charge cationique de polymère cationique (c) varie de 0,5 à 7 meq/g.

10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique (c) est choisi dans le groupe constitué par :

a) les copolymères de monomères vinyliques ayant des fonctions amines primaires, secondaires, tertiaires ou ammoniums quaternaires

15

b) les polysaccharides cationiques dérivés de l'amidon ou dérivés de la cellulose ;

c) les polymères cationiques dérivés de la gomme de guar ;

20

d) les éthers celluloses quaternaires, les copolymères de cellulose éthérifiés et d'amidon.

25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique (c) est présent dans des proportions allant de 0,01 à 5 % en poids et de préférence de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les synergistes de mousses tels que des 1,2-alcanediols en C₁₀-C₁₈ ou des alcanolamides gras dérivés de mono ou de diéthanolamine, les filtres solaires siliconés ou non, les agents tensioactifs cationiques, les polymères anioniques, non ioniques, amphotères ou cationiques autres que ceux de l'invention, les protéines, les hydrolysats de protéines, les

hydroxyacides, les vitamines, les provitamines tels que le panthénol, les silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques, réticulées ou non, organomodifiées ou non.

5 17. Utilisation d'une composition telle définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16 comme shampooing.

18. Procédé de lavage et de conditionnement des cheveux consistant à appliquer une quantité efficace d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16, puis à effectuer un rinçage à l'eau après un éventuel temps de pose.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/01845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 25312 A (HERCULES INC.) 27 May 1999 (1999-05-27) claims 1,16	1
A	FR 2 229 389 A (L. WAKEMAN) 13 December 1974 (1974-12-13) claim 1; example 1	1
A	US 4 895 722 A (Y. ABE ET AL.) 23 January 1990 (1990-01-23) claim 1	1

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 4 September 2002	Date of mailing of the international search report 12/09/2002
--------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Glikman, J-F
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 02/01845

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9925312	A	27-05-1999	AU 1416199	A 07-06-1999
			BG 104534	A 31-05-2001
			BR 9814693	A 03-10-2000
			CA 2311124	A1 27-05-1999
			CN 1285734	T 28-02-2001
			EP 1032358	A1 06-09-2000
			WO 9925312	A1 27-05-1999
			US 6113891	A 05-09-2000
			FR 2229389	A
US 4895722	A	23-01-1990	JP 1682758	C 31-07-1992
			JP 57144213	A 06-09-1982
			JP 61060805	B 23-12-1986
			AT 13484	T 15-06-1985
			DE 3263834	D1 04-07-1985
			EP 0059428	A2 08-09-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR 02/01845

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/06 A61K7/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 25312 A (HERCULES INC.) 27 mai 1999 (1999-05-27) revendications 1,16 ----	1
A	FR 2 229 389 A (L. WAKEMAN) 13 décembre 1974 (1974-12-13) revendication 1; exemple 1 ----	1
A	US 4 895 722 A (Y. ABE ET AL.) 23 janvier 1990 (1990-01-23) revendication 1 -----	1

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 septembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/09/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glikman, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

I de Internationale No
PCT/FR 02/01845

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9925312	A	27-05-1999	AU	1416199 A	07-06-1999
			BG	104534 A	31-05-2001
			BR	9814693 A	03-10-2000
			CA	2311124 A1	27-05-1999
			CN	1285734 T	28-02-2001
			EP	1032358 A1	06-09-2000
			WO	9925312 A1	27-05-1999
			US	6113891 A	05-09-2000
			FR 2229389	A	13-12-1974
US 4895722	A	23-01-1990	JP	1682758 C	31-07-1992
			JP	57144213 A	06-09-1982
			JP	61060805 B	23-12-1986
			AT	13484 T	15-06-1985
			DE	3263834 D1	04-07-1985
			EP	0059428 A2	08-09-1982