

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20485

(54)

Composition détergente à viscosité élevée contenant un ester de colophane modifiée.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 11 D 3/20; A 61 K 7/08; C 11 B 3/60.

(22)

Date de dépôt..... 24 septembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : EUA, 25 septembre 1979, n° 078.633.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71)

Déposant : JOHNSON & JOHNSON BABY PRODUCTS COMPANY, résidant aux EUA.

(72)

Invention de : David P. Armstrong et Robert J. Verdicchio.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin & Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne des compositions détergentes et plus particulièrement des compositions détergentes qui ont une viscosité relativement élevée, présentant de bonnes propriétés nettoyantes et qui sont
5 douces et n'irritent pratiquement pas la peau et les yeux.

On connaît déjà dans la technique et on utilise déjà depuis un certain temps des compositions détergentes non irritantes. Les brevets des E.U.A. N° 3.299.069 et N°3.055.836 sont représentatifs de tells compositions dé-
10 tergentes non irritantes de la technique antérieure.

Les compositions de la technique antérieure, bien qu'elles soient non irritantes et possèdent de bonnes caractéristiques moussantes, ont de très faibles viscosités. L'accroissement de la viscosité des compositions obtenues
15 en utilisant des additifs augmentant la viscosité, ou des épaississants provoque une détérioration des caractéristiques moussantes et de nettoyages des compositions et peut se traduire également par d'autres caractéristiques négatives.

Il est intéressant d'obtenir une viscosité
20 accrue sans dégénérescence de la mousse tout en maintenant de bonnes caractéristiques de nettoyage afin de pouvoir établir la formule de compositions détergentes, en particulier des compositions de shampooing non irritantes, qui peuvent être commercialisées sous forme de concentrés géli-
25 fiés dans des récipients du type tubes. Les compositions en tube ont rencontré un grand succès auprès des consommateurs du fait de la facilité et de la maîtrise inhérente à l'application de telles formulations à viscosité élevée sur les cheveux. Cependant, il n'existe actuellement sur le
30 marché aucune composition de shampooing du type non irritant en tube.

5 Ainsi, l'un des objets de la présente invention est de préparer des compositions détergentes qui sont efficaces pour le nettoyage individuel des cheveux.

10 Un autre objet de la présente invention est de réaliser des compositions détergentes qui fournissent un bon volume de mousse et assurent une bonne stabilité de la mousse.

 Encore un autre objet de la présente invention est de réaliser des compositions détergentes qui, tout en étant des agents nettoyants efficaces, soient peu irritants pour les yeux.

15 Un objet supplémentaire de la présente invention est de réaliser des compositions détergentes qui peuvent être commercialisées sous la forme de concentrés gélifiés.

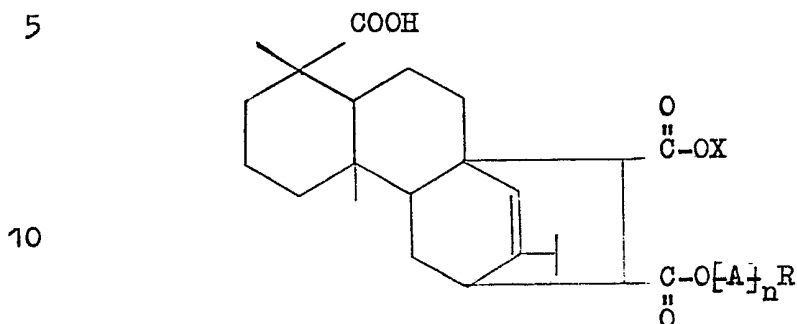
20 Ces objets ainsi que d'autres objets de l'invention apparaîtront aux spécialistes de la technique à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

25 La présente invention a pour objet des compositions détergentes qui comprennent, en tant qu'ingrédient tensio-actif actif, un ester de colophane modifiée, et au moins un autre agent tensio-actif choisi dans le groupe constitué par les détergents anioniques, non ioniques, cationiques et amphotères. Le reste des compositions peut être constitué par divers auxiliaires de détergence et de nettoyage, des
30 charges, des supports et analogues, qui sont bien connus dans la technique. La composition doit avoir un pH compris entre environ 7,2 et environ 8,1.

35 Les compositions détergentes de la présente invention comprennent, en tant qu'ingrédients actifs, un ester de colophane modifiée et au moins un autre

agent tensio-actif.

Les esters de colophane modifiée sont notamment des composés de formule :



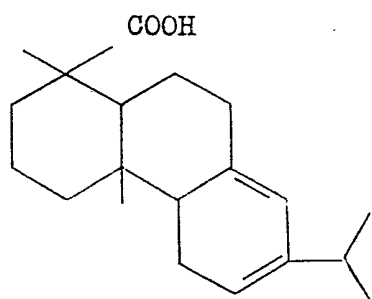
15 formule dans laquelle R est de l'hydrogène, un radical alkyle contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone, un radical hydroxyalkyle contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone, un radical de monoesters gras de sorbitan contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone ou un radical alkyl phénoxy contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone; X est de l'hydrogène ou un sel de métal alcalin tel que Na, K, Mg ou Ca; A est $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ou

20 $\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-O}$ et n est un nombre entier égal au moins à 4, et de préférence, compris entre 4 et

25 5000.

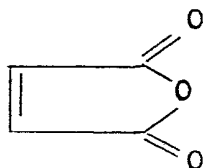
30 On peut préparer les esters de colophane modifiée de la présente invention en faisant réagir l'acide lévopimarique, isomère de l'acide abiétique ayant la formule suivante :

5



10

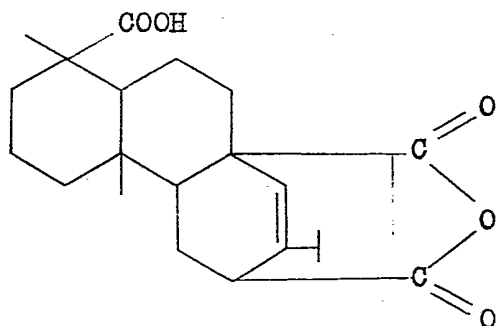
avec de l'anhydride maléïque ayant la formule suivante :



15

pour former un produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée, ayant la formule suivante :

20



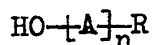
25

La réaction de l'acide abiétique avec l'anhydride maléïque est effectuée en présence d'un solvant non protique, tel que du toluène, du xylène, de l'éthyl-benzène et solvants analogues et est effectuée à une température comprise entre environ 100°C et le point d'ébullition du solvant qui est utilisé.

30

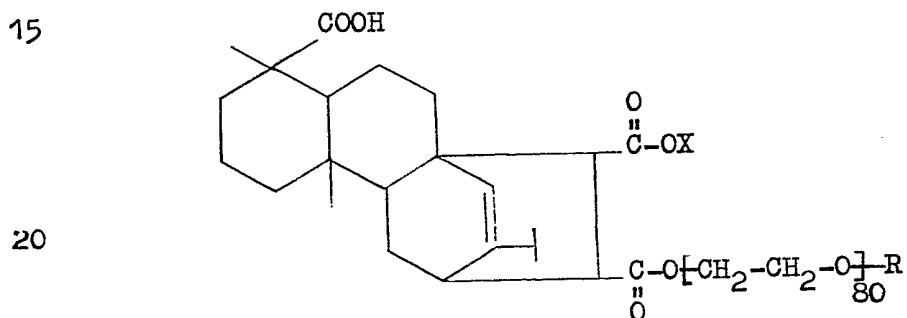
On fait ensuite réagir le produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée avec un agent tensio-actif non ionique ayant la formule suivante :

35



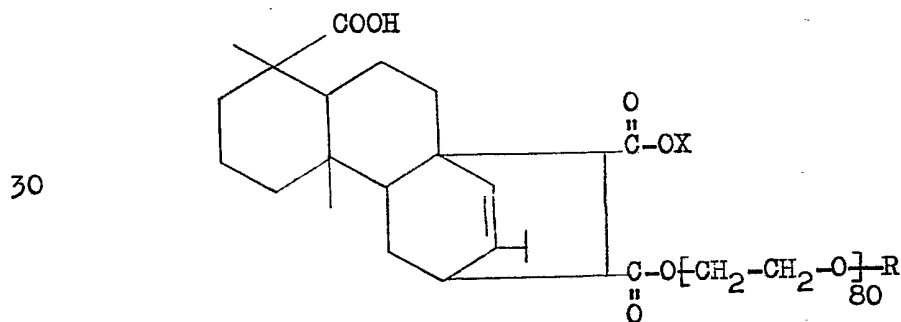
formule dans laquelle R, A et n sont tels que précédemment définis, pour former les composés désirés de la présente invention. La réaction du produit intermédiaire constitué par la colophane maléatée avec l'agent tensio-actif non ionique est effectuée en présence d'un solvant non protique, tel que du toluène, du xylène, de l'éthyl-benzène ou analogue et est effectuée à une température comprise entre 100°C et le point d'ébullition du solvant qui est utilisé.

Des exemples des esters de colophane modifiée utilisables dans la présente invention sont notamment les composés ayant les structures suivantes : AA)



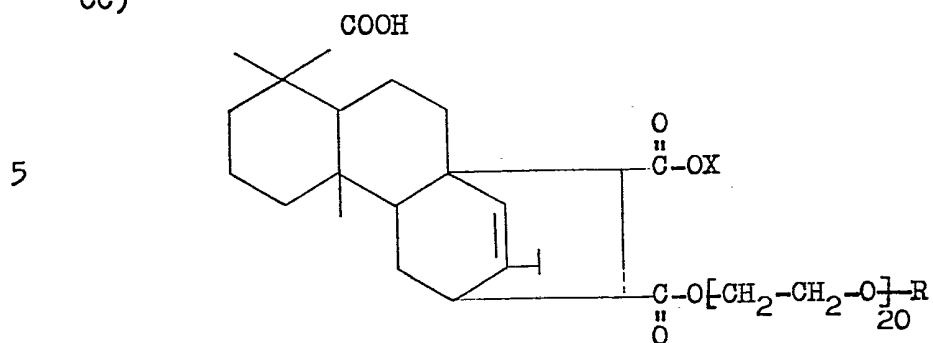
formule dans laquelle R est du sorbitan monopalmitate

BB)



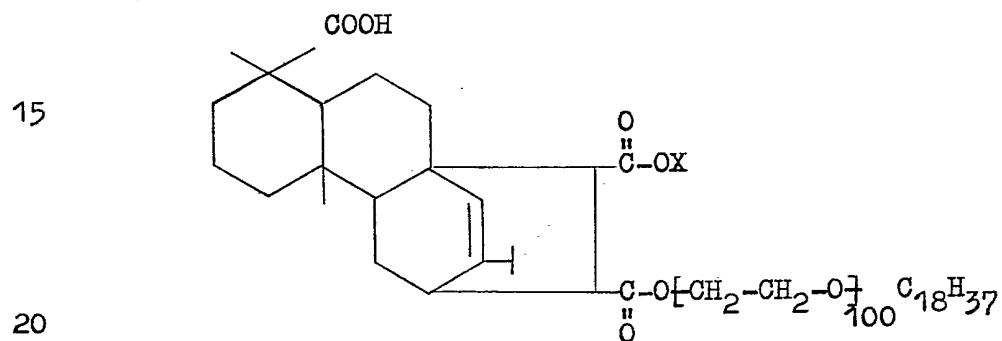
formule dans laquelle R est du sorbitan monolaurate

CC)

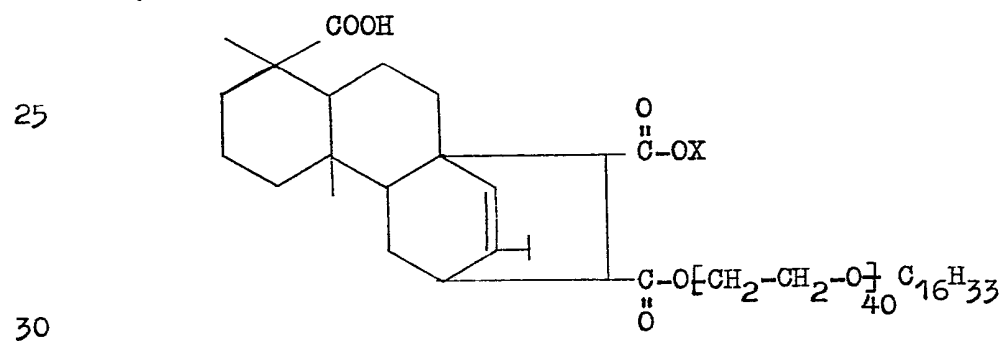


10

formule dans laquelle R est du sorbitan monococoate
DD)



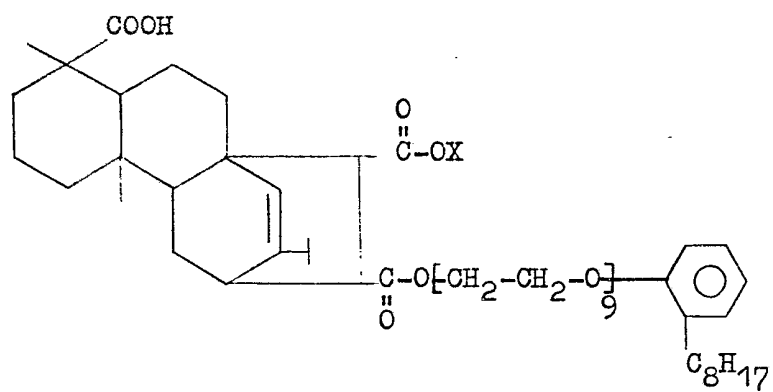
EE)



FF)

5

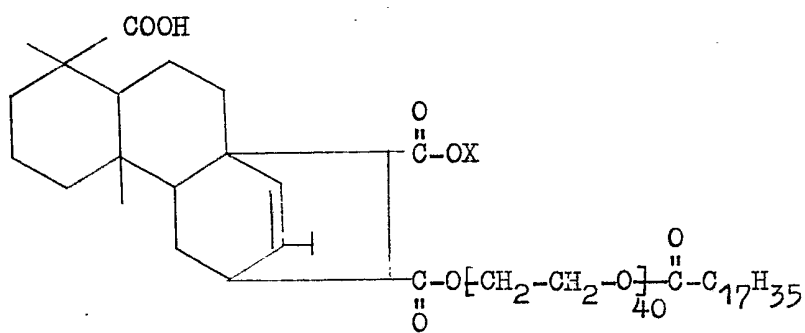
10



GG)

15

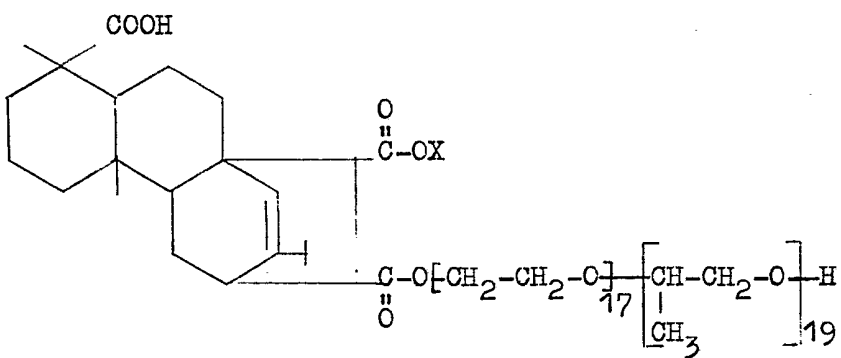
20



HH)

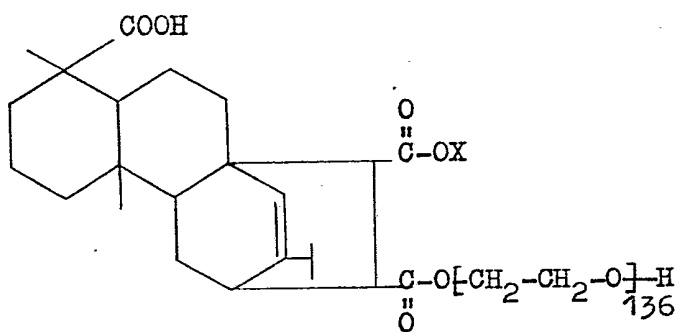
25

30



II)

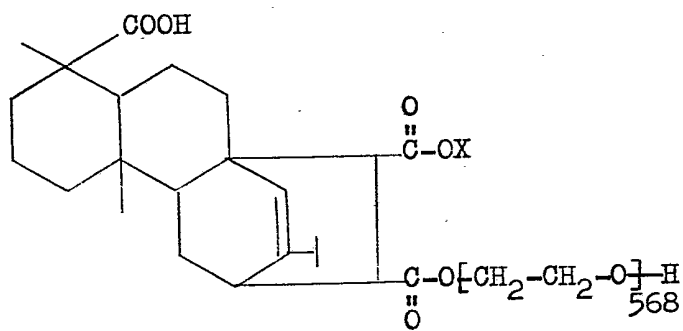
5



10

JJ)

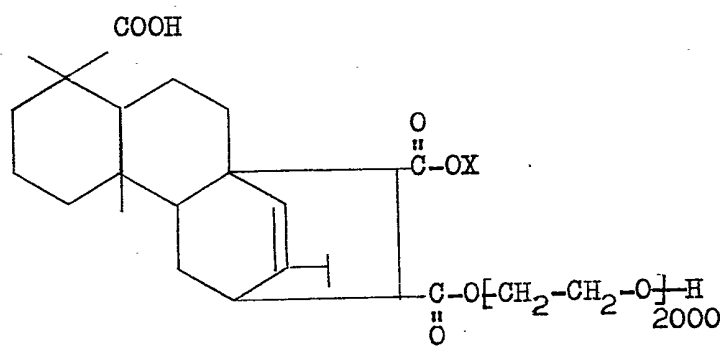
15



20

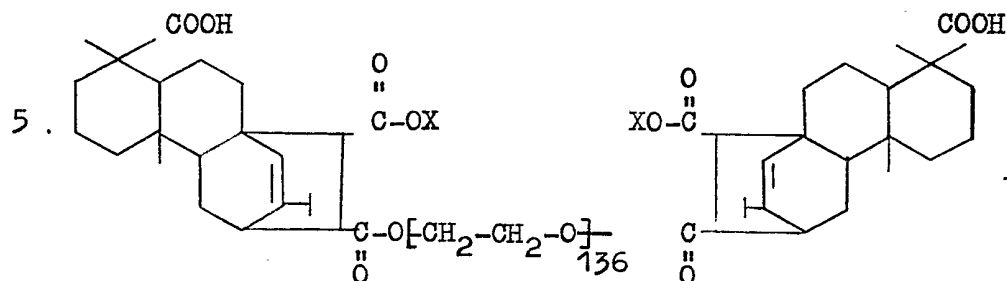
KK)

25



30

LL)



Les esters de colophane modifiée peuvent être utilisés dans les compositions détergentes de la présente invention dans une proportion comprise entre environ 1 et environ 30 % en poids de la composition totale. Ces composés, lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions détergentes, présentent les propriétés nettoyantes avantageuses et les caractéristiques "d'aptitude à l'étalement" et de traitement faciles des agents tensio-actifs anioniques tandis que, d'une manière surprenante, ils présentent également les caractéristiques de douceur des agents tensio-actifs non ioniques. Cette caractéristique est inattendue du fait que les matières à base de colophane irritent normalement les yeux et la peau. L'"aptitude excellente à l'étalement" des compositions contenant ces composés permet la formulation de produits du type gel ayant des viscosités élevées tout en conservant les bonnes caractéristiques de moussage et de nettoyage ainsi que les caractéristiques de douceur désirées.

Comme précédemment indiqué, la présente invention a pour objet des compositions détergentes contenant un ester de colophane modifiée et au moins un autre agent tensio-actif choisi dans le groupe constitué par les détergents amphotères, non ioniques, anioniques et cationiques. Les agents tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés dans la présente in-

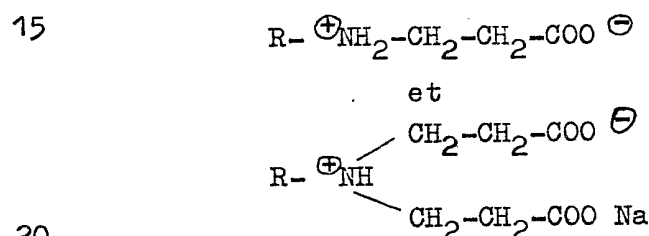
vention sont notamment les bétaines, les sultaines, les phosphobétaines, les phosphitaïnes, les n-alkylaminopropionates, les n-alkylimino-dipropionates et les imidazolines.

5 Les agents tensio-actifs à base de bétaine et de sultaine utilisables dans la présente invention ont été décrits dans le brevet des EUA n° 3 950 417, délivré le 13 avril 1976, qui doit être considéré
10 comme incorporé à la présente description par la référence qui y est faite ici. Les phosbétaines et les phosphitaïnes utilisables dans la présente invention ont été décrites dans le brevet des E.U.A. N° 4.215.064 et dans le brevet Belge N° 876.055 publié le 5 Novembre 1979 qui doivent être considérés comme
15 incorporés à la présente description par la référence qui y est faite ici. Les n-alkylamino propionates et les n-alkylimino dipropionates sont vendus sous la dénomination commerciale "Deriphats" par la société General Mills. Les imidazolines qui sont utilisables
20 dans les compositions de la présente invention sont décrites dans le brevet des EUA n° 2 970 160.

Les agents tensio-actifs amphotères à base de bétaine sont, notamment, les alkylbétaines telles que la cocodiméthylcarboxyméthylbétaine; la lauryl-
25 diméthyl-carboxyméthylbétaine, la lauryldiméthylcarboxyéthylbétaine, la cétyldiméthylcarboxyméthylbétaine, la lauryl-bis-(2-hydroxyéthyl)carboxyméthylbétaine, l'oléyldiméthyl-gamma-carboxypropylbétaine, la lauryl-bis-(2-hydroxypropyl)-carboxyéthylbétaine, et ana-
30 logues; les sultaines, telles que la cocodiméthylpropyl-sultaine, la stéaryl-diméthylpropylsultaine, la lauryl-bis-(2-hydroxyéthyl)-propylsultaine et analogues; et les amidosultaines, telles que la cocoamido-diméthylpropylsultaine, la stéarylamidodiméthylpropyl-
35 sultaine, la laurylamido-bis-(2-hydroxyéthyl)propylsultaine, et analogues.

Les phosphobétaïnes préférées sont, notamment, la laurique-myristique amido 3-hydroxypropyl phosphobétaïne, la cocoamido disodium 3-hydroxypropyl phosphobétaïne, la laurique myristique amido disodium 3-hydroxy-propyl phosphobétaïne, la laurique myristique amido glycéryl phosphobétaïne, la laurique myristique amido carboxydisodium 3-hydroxypropyl phosphobétaïne et analogues. Les phosphitaïnes préférées sont notamment la cocoamido propyl monosodium phosphitaïne, la laurique myristique amido propyl monosodium phosphitaïne et analogues.

Les n-alkylamino propionates et les n-alkylimino dipropionates sont notamment ceux ayant les structures suivantes :

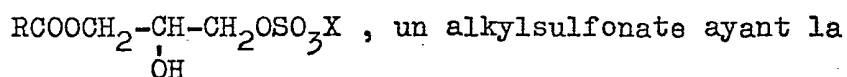


formule dans laquelle R comprend entre 8 et 22 atomes de carbone, et des mélanges de ces produits.

Les détergents amphotères peuvent être présents dans une proportion comprise entre environ 2 et environ 10 % en poids de la composition totale.

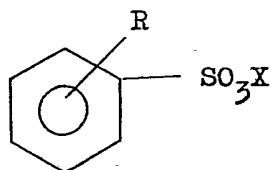
Il est envisagé que l'on puisse utiliser dans les compositions de l'invention un agent tensio-actif anionique quelconque tel que, par exemple, un alkylsulfate ayant la formule $R-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{X}$, un alkyléthersulfate ayant la formule : $R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-\text{OSO}_3\text{X}$, un alkylmonoglycéryl éther sulfonate ayant la formule : $\text{ROCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{X}$, un alkylmonoglycéride sulfate ayant la formule : $\text{RCOOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{X}$, un alkylmono-

glycéride sulfonate ayant la formule :

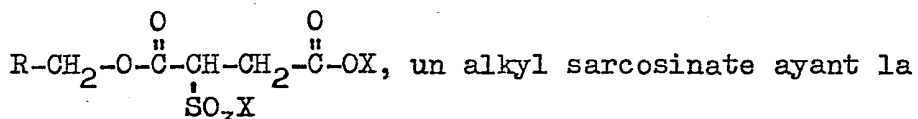


formule RSO_3X , un alkylaryl sulfonate ayant la for-

5 mule :



10 un alkylsulfosuccinate ayant la formule :



15 formule : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COOX}$, un acyl isothionate ayant

la formule : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{X}$, un alkyl méthyl

tauride ayant la formule : $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{X}$, un

20 condensat de protéines et d'acides gras ayant la

formule : $\text{RC}-\left(\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}''}{\text{CH}}}\right)_p-\text{COOX}$, un alcool éther
carboxylate ayant la formule : $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X}$,
et analogues; formules dans lesquelles R est un al-

25 kyle supérieur ayant de 7 à 17 atomes de carbone;

R' et R'' sont des membres choisis tous deux dans le
groupe constitué par l'hydrogène, un alkyle inférieur,
un hydroxyalkyle inférieur, un thioalkyle inférieur,
un carboxyalkyle inférieur, un aminoalkyle inférieur,

30 le benzyle et le p-hydroxybenzyle; X est un membre
choisi dans le groupe constitué par les ions de métaux
alcalins, les ions de métaux alcalinoterreux, les ions
ammonium et les ions ammonium substitués avec de 1 à 3
alkyles inférieurs; p est un nombre entier compris

35 entre environ 1 et environ 6; q est un nombre entier

compris entre 2 et 6; et r est un nombre entier compris entre 2 et 10.

Le type préféré d'agent tensio-actif anionique est un alkyléthersulfate et, de préférence, un sulfate d'éther tridécylique sodé dans lequel p est
5 compris entre 1 et 5. Le détergent anionique peut être présent dans une proportion comprise entre environ 2 et environ 10 % en poids de la composition totale.

Les détergents non ioniques qui sont utilisables sont, notamment, les alkylène-oxyde éthers de
10 phénols, d'acides gras et d'alkylthiols, les alkylène oxyde esters d'amides d'acide gras, les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des esters d'acide gras partiels, et des mélanges de ces produits.
15 La chaîne polyoxyalkylénique, dans de tels agents, peut contenir entre 5 et 100 unités d'oxyde d'alkylène, chaque unité structurale d'alkylène comportant de 2 à 3 atomes de carbone.

L'agent tensio-actif non ionique utilisé, de préférence, dans les compositions de la présente
20 invention est un dérivé polyoxyéthylène soluble dans l'eau d'une base hydrophobe, ce dérivé étant un membre du groupe constitué par les produits de réaction de monoesters gras d'alcools polyatomiques aliphatiques, alcools polyatomiques qui comportent au moins trois
25 radicaux hydroxyles, avec au moins 10 molécules d'oxyde d'éthylène et, de préférence, avec entre environ 10 et environ 100 molécules d'oxyde d'éthylène.

L'agent tensio-actif non ionique peut être présent dans une proportion comprise entre environ 1
30 et environ 30 % en poids de la composition totale.

Les agents tensio-actifs cationiques appropriés pour être utilisés dans ces compositions sont, notamment, les halogénures d'ammonium quaternaire
35 mono et bis, tels que le chlorure de stéaryldiméthyl-

benzylammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le bromure de N,N-dioctadécyl-N,N,N',N'-tétra-méthyl-1,5(3-oxa-pentylène)di-ammonium, les sels d'amine tertiaire, tels que le cocoamidopropyl-diméthylamine chlorhydrate, le stéarylamido-propyldiméthylamine citrate; des polymères cationiques, tels que de l'hydroxyéthylcellulose que l'on a fait réagir avec de l'épichlorohydrine puis transformée en dérivé quaternaire avec de la triméthylamine (des polymères de ce type sont vendus par la société Union Carbide sous la dénomination commerciale Polymère JR); et des triesters spécifiques de l'acide phosphorique. Les triesters spécifiques de l'acide phosphorique ont été décrits dans la demande de brevet des E.U. Adéposée le 25 septembre 1979 sous le n° 78.634 et qui doit être considérée comme incorporée à la présente description par la référence qui y est faite ici. Les agents tensio-actifs cationiques doivent être présents dans une proportion comprise entre environ 0,5 et environ 3,0 % en poids de la composition totale.

La proportion totale des ingrédients tensio-actifs présents dans les compositions de la présente invention ne doit pas dépasser environ 40 % en poids de la composition totale afin d'éviter les problèmes d'irritation oculaire et elle est, de préférence, comprise entre environ 15 et environ 30 % en poids de la composition totale, sous réserve que la proportion totale d'agent tensio-actif anionique et d'agent tensio-actif amphotère ne dépasse pas 20 % en poids de la composition totale. En outre, d'autres ingrédients ajoutés habituellement aux compositions tensio-actives destinées aux soins du corps, tels que des colorants, des conservateurs, des parfums, des épaississants, des opacifiants, des agents de présentation, des adoucissants, des agents tampons et analogues,

peuvent être ajoutés en petites quantités. Les ingrédients tels que les colorants, les conservateurs et les parfums représentent habituellement moins de 2 % en poids de la composition totale et les épaississants
5 peuvent être ajoutés dans une quantité comprise entre environ 1 et environ 3 % en poids de la composition totale.

Les compositions détergentes de la présente invention doivent avoir un pH compris entre environ
10 7,2 et environ 8,1. A un pH inférieur à environ 7,2, des problèmes de congélation-décongélation peuvent se produire et à un pH supérieur à environ 8,1, on peut commencer à noter des difficultés en ce qui concerne les caractéristiques d'aptitude à l'étalement des com-
15 positions.

On peut préparer les compositions détergentes de la présente invention en mélangeant l'ester de colophane modifiée avec l'autre ou les autres agents tensio-actifs à la température ambiante ou à des tem-
20 pératures légèrement supérieures (environ 50°C), puis on ajoute une quantité suffisante d'eau désionisée pour porter la composition à environ trois quarts de son poids prévu. On ajoute d'autres ingrédients, tels que divers auxiliaires de détergence, des charges,
25 des supports, des parfums, des conservateurs et analogues, après quoi on ajoute le complément d'eau. On règle alors le pH à l'intérieur de l'intervalle d'environ 7,2 à environ 8,1 par addition d'un acide fort, par exemple HCl, ou d'une base forte, NaOH, selon les
30 besoins.

On peut essayer des produits pour soins capillaires en vue de déterminer l'irritation oculaire qu'ils produisent au moyen de l'essai Draize modifié suivant (J.H. Draize et autres, Toilet Goods Assn.
35 n° 17, mai 1952, n° 1, Proc. Sci. Sect.).

On fait tomber goutte à goutte un échantillon de 0,1 ml d'une composition neutre objet de l'essai dans l'un des yeux d'un lapin albinos, l'autre oeil servant de témoin. On emploie six lapins pour chaque composition. Des observations sont effectuées 1 heure, 24 heures, 48 heures, 72 heures, 96 heures et 7 jours après l'instillation initiale, des seconde et troisième instillations sont effectuées respectivement après l'observation effectuée après 24 heures et après l'observation effectuée après 48 heures. Les résultats peuvent varier entre un aspect de l'oeil du lapin pratiquement sans aucun changement ou qui n'indique qu'une légère irritation après 7 jours et une irritation grave et/ou une opacité complète de la cornée. On compte les lésions oculaires de la cornée, de l'iris et de la conjonctive, un nombre plus élevé indiquant une plus grande irritation oculaire et on totalise les comptes pour obtenir une valeur numérique totale pour chaque observation pour les six lapins et on en calcule la moyenne. Le compte moyen est une indication de la capacité irritante de la composition objet de l'essai. Sur la base du compte moyen, on peut donner une évaluation descriptive de l'irritation, par exemple, nulle, légère, modérée, forte, selon le cas.

Les compositions détergentes de l'invention produisent un volume de mousse important et en outre, une excellente stabilité de la mousse telle que mesurée au moyen d'une adaptation du principe bien connu d'essai des mousses de Ross-Miles (Oil and Soap" 18.99-102 (1941)).

On mélange de la lanoline anhydre (qualité cosmétique) avec du dioxanne. (qualité technique) dans les proportions de 2,5 g de lanoline pour 100 g de dioxanne. On mélange tout d'abord la lanoline avec 25 cm³ de dioxanne. On chauffe ce mélange sur un bain

de vapeur afin de dissoudre la lanoline dans le dioxanne; on ajoute ensuite le reste du dioxanne et on le mélange. Cette solution de lanoline dans du dioxanne qui est conservée dans une bouteille ambrée doit être
5 préparée fraîche le jour où les essais sont effectués.

On dilue la composition à essayer en ajoutant 376 cm³ d'eau distillée à 4 g de la composition, puis en ajoutant au mélange 20 cm³ de la solution de lanoline dans du dioxanne décrite ci-dessus, tout en agitant.
10 De la chaleur est produite lorsqu'on ajoute la solution de lanoline dans du dioxanne à la solution de la composition dans de l'eau et on doit prendre soin d'ajuster la température de la solution finale à 24-25°C. Ces deux solutions intermédiaires doivent, par consé-
15 quent, être ajustées à 23°C avant leur mélange. Le refroidissement de la solution de lanoline dans du dioxanne doit être progressif pour éviter la précipitation de la lanoline. Ceci produit une solution finale ayant une température de 24-25°C.

On fait alors passer de la manière habituelle, la solution finale de la composition à essayer, d'eau et de dioxanne et de lanoline décrite ci-dessus dans une colonne à mousse de Ross-Mills. Tous les es-
20 saisis sont effectués deux fois et on prend la moyenne des deux résultats. On détermine la stabilité de la
25 mousse en mesurant la diminution de hauteur de la mousse après deux minutes, exprimée en pourcentage de la hauteur d'origine.

Des modes de réalisation spécifiques des
30 compositions détergentes et nettoyantes préparées conformément à la présente invention sont illustrés par les exemples représentatifs ci-après. Il est bien entendu, cependant, que l'invention n'est pas limitée aux caractéristiques spécifiques énoncées dans les
35 exemples individuels mais seulement à la portée des revendications annexées.

Exemple I

On prépare une composition du type gel en chargeant 104g de sultaïne active à 45% dans un récipient équipé d'un agitateur mécanique, on ajoute 155 g de sodium tridécyléther (4,2) sulfate actif à 32 % et 182 g d'imidazoline de noix de coco et on mélange les composés. On ajoute 207 g du composé AA actif à 70 % et on les mélange jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène, après quoi on ajoute 0,0172 g de colorant et 200 g d'eau désionisée. On chauffe le mélange à 50°C pendant environ 20 minutes puis on le refroidit à 35°C et on règle alors le pH à $7,3 \pm 0,1$ avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. On ajoute 1,5 g de conservateur et 3,5 g de parfum, puis on ajoute une quantité d'eau désionisée suffisante pour porter la masse totale à 1000 g de sorte qu'on obtient une composition comportant les ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	- composé AA	14,49
20	- cocoamidodiméthylpropylsultaïne	4,68
	- sodium tridécyléther (4,2) sulfate	4,96
	- cocoimidazoline	4,37
	- colorant	0,002
	- conservateur	1,10
25	- parfum	0,20
	- eau désionisé q.s.p.100	

La composition résultante est une composition gélifiée stable claire appropriée pour être utilisée comme shampooing ou produit de nettoyage du corps concentré et qui a une viscosité d'environ 7x 8.000 cPo mesurée au moyen d'un viscosimètre Brookfield. La composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de nettoyage.

Lorsqu'on essaye la composition ci-dessus pour déterminer l'irritation oculaire qu'elle produit, au moyen de l'essai Draize modifié ci-dessus décrit,

elle s'avère être légèrement irritante.

Exemple II

On prépare d'autres compositions contenant les mêmes ingrédients que la composition de l'exemple I et on ajuste le pH final de chacune de ces compositions à diverses valeurs comprises entre 7,0 et 8,1. On évalue ensuite le seuil d'écoulement et la stabilité au froid (cycle de congélation/décongélation) des compositions résultantes.

Les seuils d'écoulement en dyn/cm² sont mesurés au Rotoviscosimètre. Le seuil d'écoulement d'une composition est le point auquel la composition se liquéfie ou devient fluente et s'étale rapidement sous l'action d'une contrainte appliquée. Plus le seuil d'écoulement d'une composition est élevé, plus elle est difficile à étaler et moins elle est avantageuse, par conséquent, en tant que produit pour les soins du corps ou des cheveux. La stabilité au froid ou aux cycles de congélation/décongélation est une évaluation subjective suivant laquelle on estime si une composition conserve son intégrité et sa stabilité lorsqu'elle est soumise à des températures variables. Les compositions à essayer sont soumises à des températures suffisantes pour produire une congélation pendant la nuit puis on les laisse se décongeler à la température ambiante et on les observe et on les classe en ce qui concerne leur stabilité.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	<u>pH de la composition</u>	<u>seuil d'écoulement (dyn/cm²).</u>	<u>cycle de congélation/décongélation</u>
30	7,0		instable
	7,2	9.870	stable
	7,3	11.045	"
35	7,4	10.340	"
	7,5	10.105	"
	7,6	11.750	"
	8,1	16.450	"

Les résultats indiquent qu'un intervalle de pH compris entre environ 7,2 et 8,1 est nécessaire pour les compositions de la présente invention. A un pH inférieur à 7,2, les caractéristiques de congélation/ décongélation des compositions ne sont pas satisfaisantes et à un pH supérieur à 8,1, les valeurs du seuil d'écoulement indiquent que l'aptitude à l'étalement de la composition ne serait pas satisfaisante ; en outre, les compositions auraient également tendance à être plus irritantes à de plus fortes valeurs de pH.

Exemple III

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients ci-après :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
15	- laurique myristique amido 3-hydroxypropyl phosphobétaïne	5,00
	- cocoimidazoline	5,00
	- sodium lauryl éther (3,0) sulfate	10,00
	- composé BB	10,00
20	- conservateur	0,05
	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée	q.s.p. 100

On ajuste le pH à 7,7 avec du HCl

Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

Exemple IV

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients ci-après :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
30	- cocoamidobétaïne	5,00
	- cocoamido disodium 3-hydroxypropyl phosphobétaïne	3,00
	- oléfine en C ₁₄ -C ₁₆ sulfonate	5,00
35	- composé CC	20,00
	- colorant, parfum	0,25

- dolicil 200 0,05
- eau désionisée q.s.p. 100

On ajuste le pH à 7,7 avec HCl dilué.

5 Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

Exemple V

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

10	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	- laurique imidazoline	5,00
	- sodium tridécyl (3) éther sulfate	5,00
	- composé EE	10,00
	- dolicil 200	0,05
15	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée q.s.p. 100	

On ajuste le pH à 7,5 avec du HCl.

20 Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

Exemple VI

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
25	- laurique myristique amido disodium	
	3-hydroxypropyl phosphobétaïne	2,50
	- sodium tridécyl (3,0) éther sulfate	2,50
	- composé FF	5,00
	- dolicil 200	0,05
30	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée q.s.p. 100	

On ajuste le pH à 7,2 avec de l'acide chlorhydrique dilué.

35 Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

Exemple VII

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
5	- cocoamido diméthylpropyl sulfaine	5,00
	- cocoimidazoline	5,00
	- sodium tridécyléther (4,2) sulfate	5,00
	- composé DD	25,00
	- dowicil 200	0,05
10	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée q.s.p. 100	

On ajuste le pH à 7,5 avec de l'acide citrique.

Lorsqu'on essaie la composition ci-dessus pour déterminer l'irritation oculaire qu'elle provoque, conformément à l'essai Draize modifié ci-dessus décrit, on trouve qu'elle est légèrement irritante.

On essaie la composition décrite ci-dessus et la composition I pour déterminer le volume de mousse qu'elles produisent et la stabilité de la mousse produite, conformément au procédé d'essai Ross-Miles modifié ci-dessus décrit et l'on obtient les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I

	<u>volume de mousse (mm)</u>	<u>désintégration (%)</u>
25		
	- composition de l'exemple I	170 8,8
	- composition de l'exemple II	190 10,0
30		

Ces résultats indiquent que ces compositions produisent un bon volume de mousse et que la mousse a une bonne stabilité.

Exemple VIII

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	- nonylphénoxyéther (4,0) sodium sulfate	10,00
	- composé HH	15,00
5	- laurique diéthanolamide	3,00
	- dowicil 200	0,05
	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée q.s.p. 100	
	On ajuste le pH à 7,3 avec du H ₂ SO ₄ dilué.	
10	Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.	

Exemple IX

- On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	- cocoamidodiméthylcarboxyméthyl	
	bétaine	7,0
	- imidazoline	3,0
20	- sodium tridécyléther (4,2) sulfate	10,0
	- composé II	40,0
	- dowicil 200	0,05
	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée q.s.p. 100	

- 25 On ajuste le pH à 7,5 avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

30 Exemple X

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	- laurique myristique amido	
35	propylmonosodium phosphitaïne	5,0
	- sodium tridécyléther (3,0) sulfate	5,0

- composé JJ 15,0
- dowicil 200 0,05
- colorant, parfum 0,25
- eau désionisée q.s.p. 100

5 On ajuste le pH à 7,4 avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

10 Exemple XI

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	- laurique myristique amido disodium	
15	3-hydropropyl phosphobétaïne	15,0
	- composé LL	5,00
	- dowicil 200	0,05
	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée q.s.p. 100	

20 On ajuste le pH à 7,8 avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Cette composition présente de bonnes caractéristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

25 Exemple XII

On prépare une composition détergente gélifiée composée des ingrédients suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Pourcentage en poids</u>
	- sodium lauryl éther (4,0) sulfate	10,0
30	- composé KK	10,0
	- dowicil 200	0,05
	- colorant, parfum	0,25
	- eau désionisée q.s.p. 100	

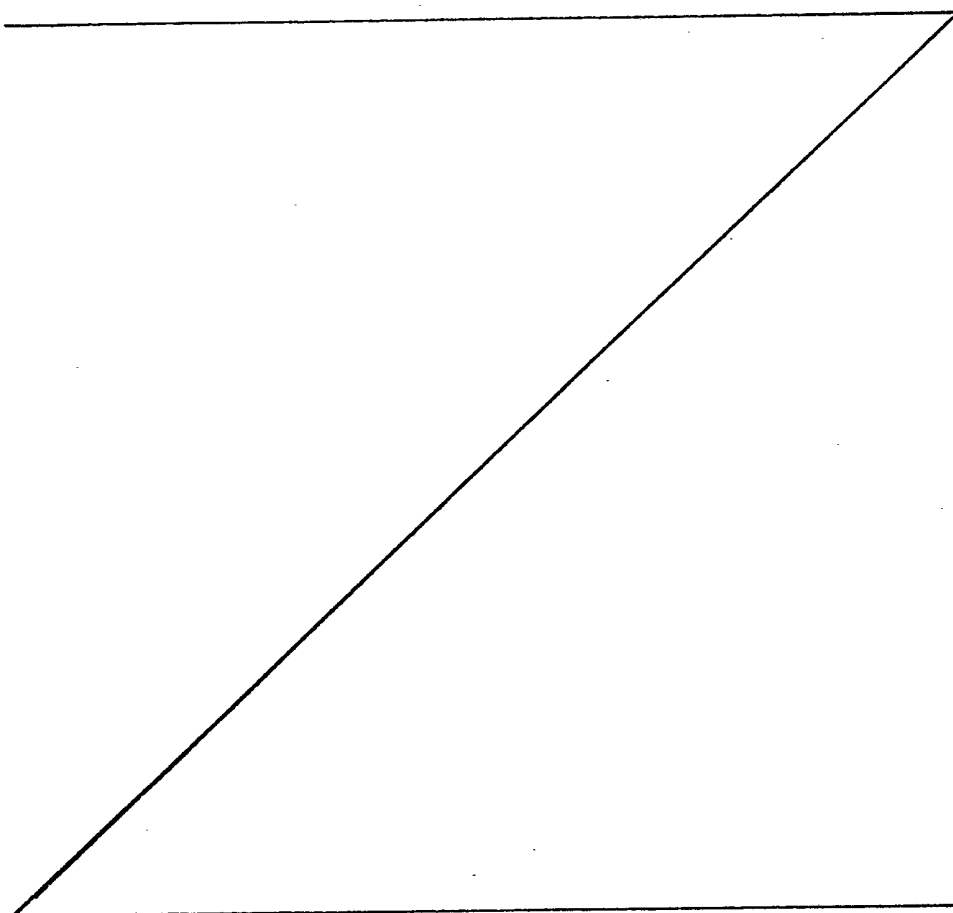
35 On ajuste le pH à 7,5 avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Cette composition présente de bonnes caracté-

ristiques d'aptitude à l'étalement et de bonnes propriétés nettoyantes.

5 Diverses autres caractéristiques et modes de réalisations de la présente invention qui n'ont pas été spécifiquement énoncés, viendront immédiatement à l'esprit des spécialistes de la technique et peuvent tous être réalisés sans s'écarter de l'esprit ni sortir du cadre de l'invention telle que définie par les revendications annexées.

10 Les exemples suivants sont destinés à illustrer la préparation de certains esters de colophane modifiée utilisés dans les compositions selon la présente invention.



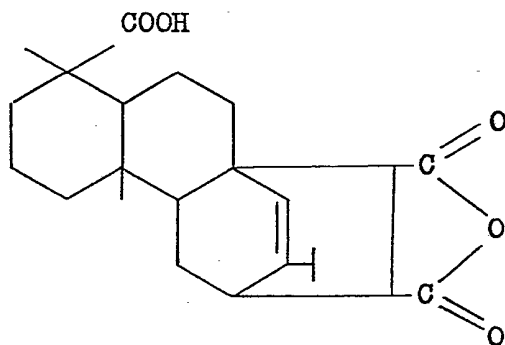
Exemple XIII

Préparation du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée

On charge 152 g (0,5 mole) de colophane de
 5 bois naturel (fournie par la Société Union Camp
 Corporation, New-York, EUA), 47 g d'anhydride maléique
 (0,5 mole) et 200 g de toluène dans un ballon équipé
 d'un condenseur et on chauffe le mélange au reflux
 pendant quatre heures. Le produit de la réaction a une
 10 couleur ambre foncé et contient environ 44 % du pro-
 duit intermédiaire constitué par de la colophane ma-
 léatée dans du toluène. La structure de ce produit
 intermédiaire peut être représentée par la formule
 suivante :

15

20



25

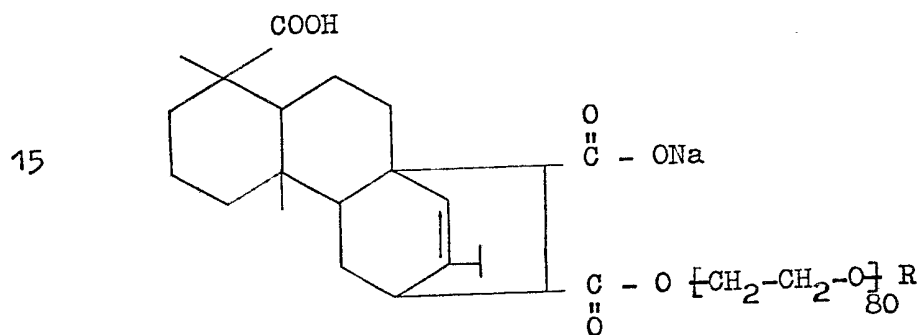
Exemple XIV

Préparation d'ester de colophane modifiée

On charge dans un flacon à trois tubulures
 équipé, d'un condenseur, d'un agitateur mécanique et
 d'un récepteur d'eau Dean Stark, 556 g (0,1 mole) de
 30 polyoxyéthylène (80) sorbitan monococoate en solution
 aqueuse à 72 % et 400 g de toluène. On sèche tout d'a-
 bord le mélange par distillation azéotropique avec le
 toluène jusqu'à ce que la totalité de l'eau ait été
 éliminée. On ajoute au monococoate de sorbitan anhydre
 35 91 g (0,1 mole) du produit intermédiaire constitué par

de la colophane maléatée de l'exemple XIII et on chauffe le mélange au reflux pendant une durée de huit heures. Après la période de réaction, on élimine le toluène et on rajoute une solution de 4 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau (200 ml) afin d'obtenir un produit final comportant environ 70 % d'une matière solide qui est limpide, a une couleur jaune clair, est soluble dans l'eau et a un pH de 6,6 à 25°C.

La structure de ce produit peut être représentée par la formule suivante :

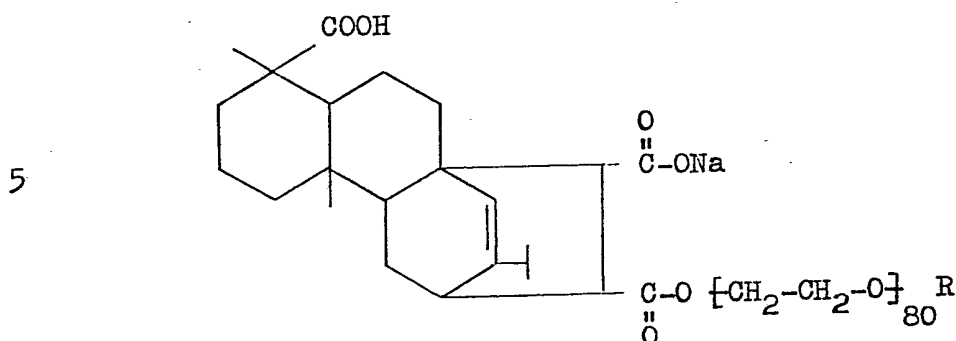


formule dans laquelle R est du sorbitan monococoate.

Exemple XV

On fait réagir, en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 663 g (0,1 mole) de polyoxyéthylène (80) sorbitan monopalmitate avec 91 g (0,1 mole) du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée de l'exemple XIII. Le produit résultant est un produit visqueux ayant une couleur allant de l'ambre clair à l'orange et présentant une certaine opacité qui disparaît après chauffage à 40°C.

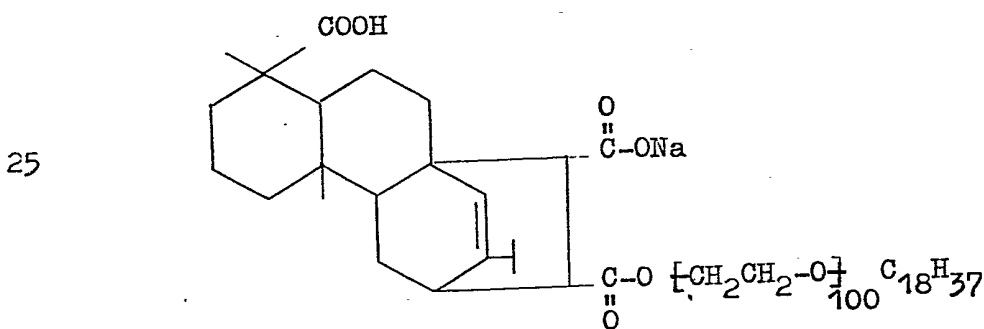
La structure de ce produit peut être représentée par la formule suivante :



formule dans laquelle R est du sorbitan monopalmitate.
Exemple XVI

On fait réagir, en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 500 g (0,5 mole) de stéaryl polyoxyéthylène (100) éthanol avec 43 g (0,5 mole) du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée de l'exemple XIII. Le produit obtenu est un produit solide cireux d'une couleur blanche à légèrement jaune.

La structure de ce produit peut être représentée par la formule suivante :

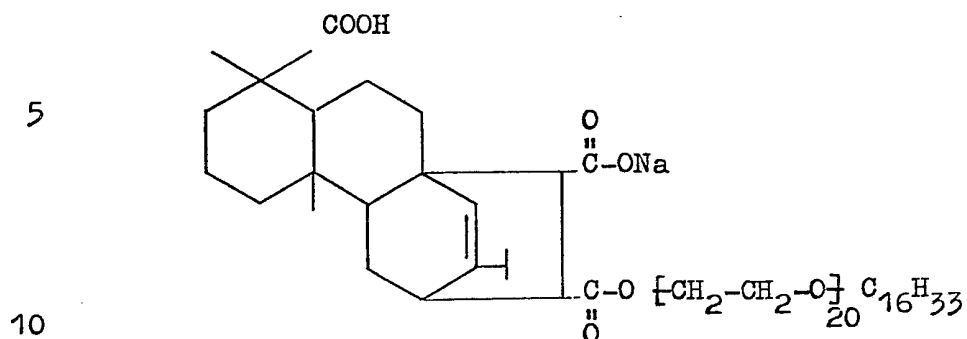


Exemple XVII

On fait réagir, en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 0,1 mole du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée de l'exemple XIII.

La structure du produit résultant peut être

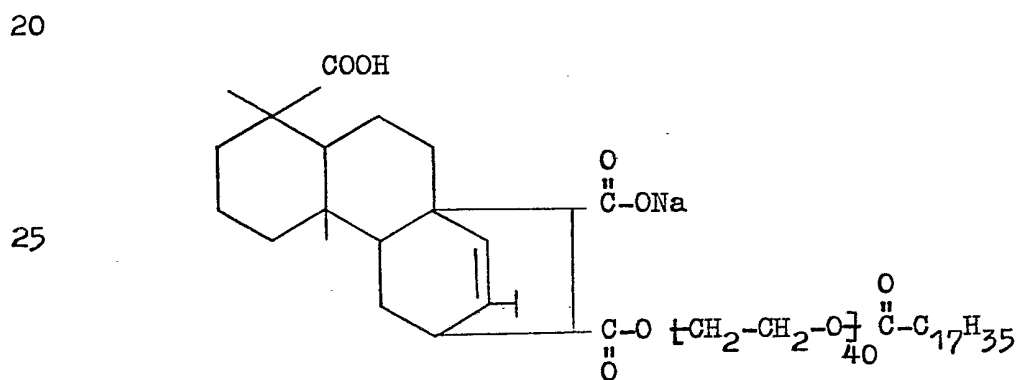
représentée par la formule suivante :



Exemple XVIII

On fait réagir, en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 0,1 mole de stéaroyl polyoxyéthylène (40) éthanol avec 0,1 mole du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée de l'exemple XIII.

La structure du produit résultant peut être représentée par la formule suivante :

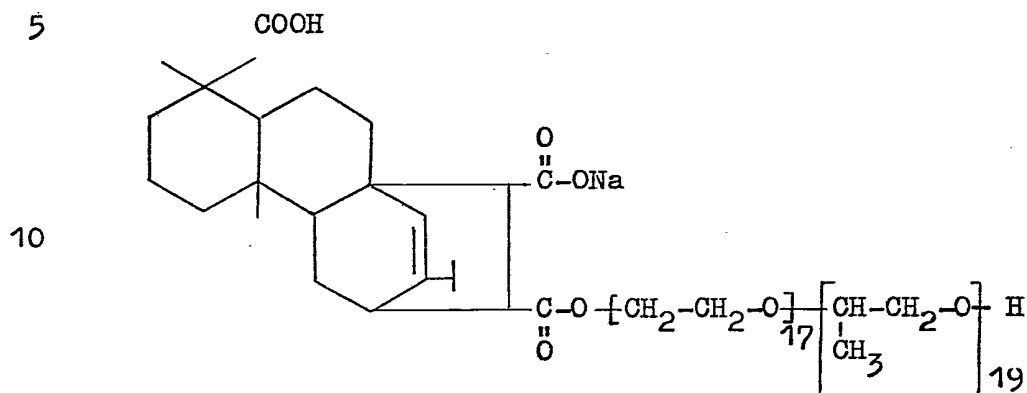


Exemple XIX

On fait réagir, en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 0,2 mole d'un copolymère séquencé oxyde de propylène -oxyde d'éthylène ayant un poids moléculaire d'environ 1750 avec 0,2 mole du produit intermédiaire constitué par de la colophane

maléatée de l'exemple XIII.

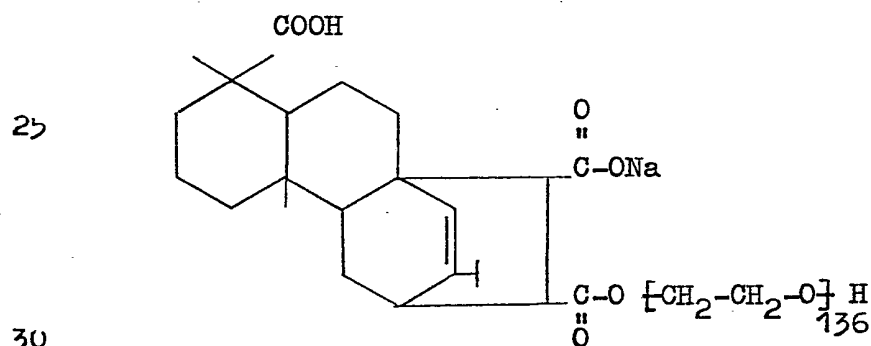
La structure du produit résultant peut être représenté par la formule suivante :



15 Exemple XX

On fait réagir en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 0,01 mole de polyéthylène glycol (136) avec 0,01 mole du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée de l'exemple XIII.

20 La structure du produit résultant peut être représentée par la formule suivante :

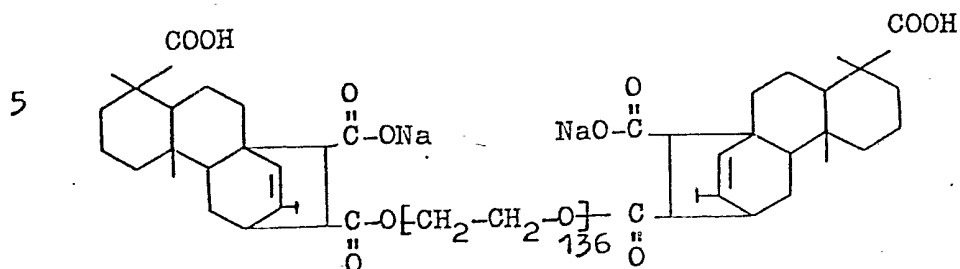


30 Exemple XXI

On fait réagir, en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 0,02 mole de polyéthylène glycol (136) avec 0,04 mole du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée de l'exemple XIII.

35

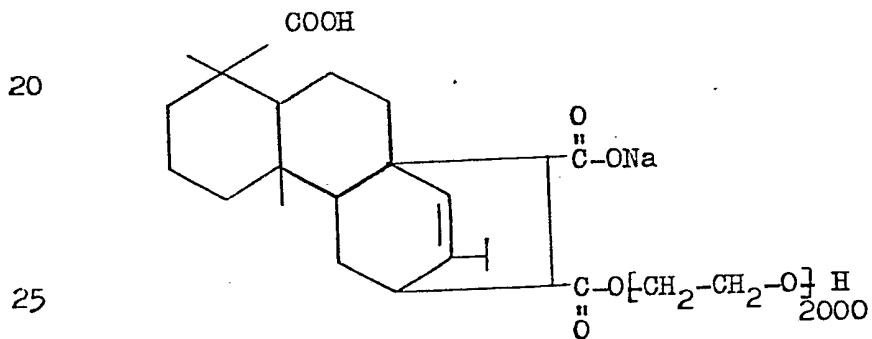
La structure du produit résultant peut être représentée par la formule suivante :



Exemple XXII

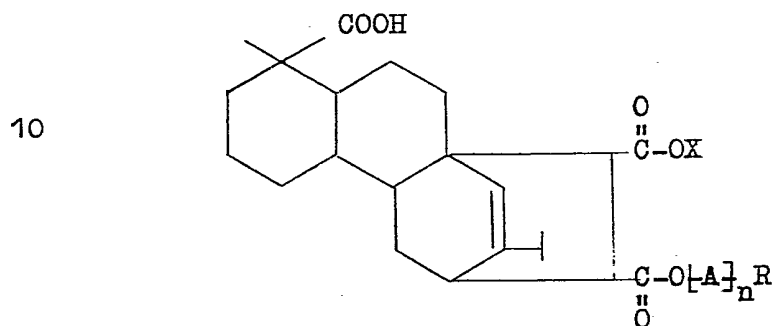
On fait réagir en utilisant le mode opératoire de l'exemple XIV, 0,01 mole de polyéthylène glycol (2000) avec 0,01 mole du produit intermédiaire constitué par de la colophane maléatée de l'exemple XIII.

La structure du produit résultant peut être représentée par la formule suivante :



- REVENDEICATIONS -

1 - Composition détergente caractérisée en ce que ses ingrédients tensio-actifs sont constitués essentiellement par environ 1 à environ 30 % en poids de la composition totale d'un ester de colophane modifiée ayant la formule :



formule dans laquelle R est de l'hydrogène, un alkyle contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone, un hydroxyalkyle contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone, des monoesters gras de sorbitan contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone ou un alkyl phénoxy contenant entre environ 8 et environ 22 atomes de carbone; X est de l'hydrogène ou un sel de métal alcalin;

25 A est $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ou $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$ et n est un nombre entier égal au moins à 4; et par environ 0,5 à environ 30 % en poids de la composition totale d'au moins un agent tensio-actif supplémentaire sous réserve que la proportion totale d'ingrédients tensio-actifs ne dépasse pas environ 40 % en poids de la composition totale.

2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les agents tensio-actifs supplémentaires sont choisis dans le groupe constitué par les agents tensio-actifs anioniques, non ioniques,

cationiques et amphotères sous réserve que la proportion totale d'agents tensio-actifs anioniques et amphotères ne dépasse pas 20 % en poids de la composition totale.

5 3 - Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle contient entre environ 2 et environ 10 % en poids de la composition totale d'un agent tensio-actif anionique choisi dans le groupe constitué par un alkylsulfate, un alkyléther sulfate, 10 un alkylmonoglycéryl éther sulfonate, un alkylmonoglycéride sulfate, un alkylmonoglycéride sulfonate, un alkylsulfonate, un alkylaryl sulfonate, un alkyl sulfosuccinate, un alkyl sarcosinate, un acyl isothionate, un alkylméthyl tauride, un condensat de 15 protéines et d'acides gras et un alcool éther carbosulfate.

 4 - Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle contient entre environ 1 et environ 30 % en poids de la composition totale d'un 20 agent tensio-actif non ionique choisi dans le groupe constitué par les alkylène éthers oxydes de phénols, d'alcools gras, et d'alkylthiols, les alkylène éthers oxydes d'amides d'acides gras et par les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des esters 25 d'acides gras partiels.

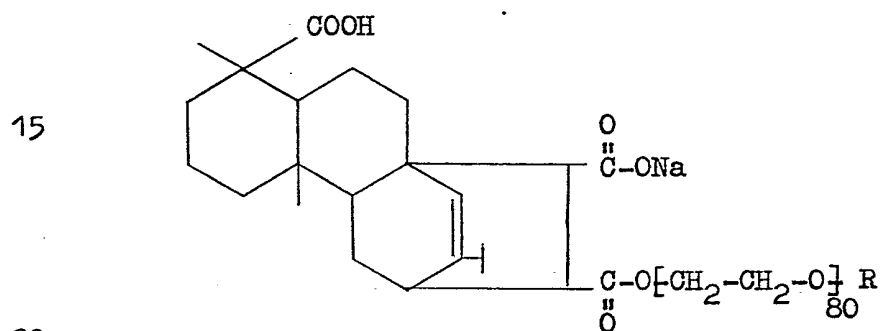
 5 - Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle contient entre environ 0,5 et environ 3 % en poids de la composition totale d'un 30 agent tensio-actif cationique choisi dans le groupe constitué par les halogénures d'ammonium quaternaire mono et bis, par les sels d'amine tertiaire, par les polymères cationiques et par des triesters de l'acide phosphorique.

 6 - Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle contient entre environ 2 et 35

environ 10 % en poids de la composition totale d'un agent tensio-actif amphotère choisi dans le groupe constitué par les bétaines, les sultaines, les n-alkyl-amino propionates, les n-alkylimino-dipropionates, les phosphobétaines, les phosphitaines et les imidazolines.

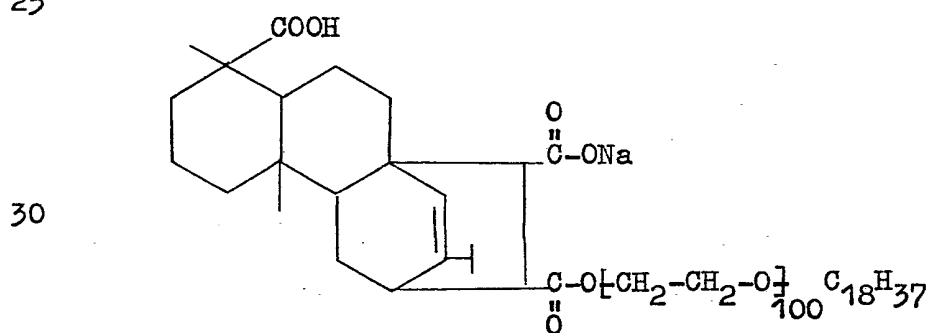
7 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a un pH compris entre environ 7,2 et environ 8,1.

8 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester de colophane modifiée a la formule :

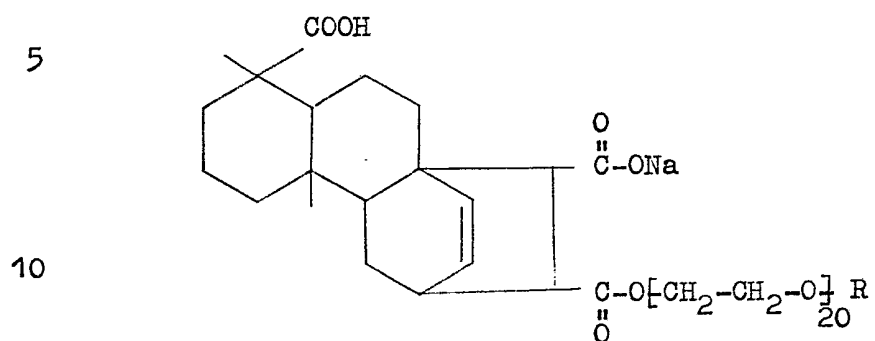


formule dans laquelle R est du sorbitan monopalmitate.

9 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'ester de colophane modifiée a la formule :



10 - Composition selon la revendication 1
caractérisée en ce que l'ester de colophane modifiée
a la formule :



formule dans laquelle R est du sorbitan monococoate.