



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |           |                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b><br><b>C11D 3/37, A61K 7/06, 7/48</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/36496</b><br><b>(43) Date de publication internationale:</b> 22 juillet 1999 (22.07.99)                                                                |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/00091<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 19 janvier 1999 (19.01.99)<br><br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>98/00693                   19 janvier 1998 (19.01.98)             FR<br><br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO-<br>DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408<br>Courbevoie Cedex (FR).<br><br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BERGERON, Vance<br>[US/FR]; 70 ter, rue Commandant Charcot, F-69005 Lyon<br>(FR). SCHOONBROOD, Harold [NL/AU]; c/o Mr and Mrs<br>Sutton, 71 Oakhill Drive, Reservoir, VIC 3073 (AU).<br><br><b>(74) Mandataire:</b> WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services,<br>Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer,<br>F-92408 Courbevoie Cedex (FR).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |           | <b>(81) Etats désignés:</b> BR, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH,<br>CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,<br>PT, SE).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| <b>(54) Title:</b> USE OF COPOLYMERS ON THE BASIS OF UNSATURATED ACIDS OR THEIR DERIVATIVES AS<br>FOAM-PROTECTING AGENT<br><br><b>(54) Titre:</b> UTILISATION DE COPOLYMERES A BASE D'ACIDES INSATURES OU LEURS DERIVES COMME AGENTS<br>PROTECTEURS DE MOUSSE<br><br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to the use of a copolymer or a mixture of copolymers as foam-protecting agents in detergent or cosmetic formulations, comprising at least one monomer (I) selected from the acids, diacids or unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> anhydrides; or at least one monomer (II) selected from ethylene oxide and propylene oxide; or at least one monomer (III) selected from the linear or branched C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> hydrocarbons, comprising at least one ethenoid unsaturation; or at least one monomer (IV) of formula R<sup>1</sup>-COO-R<sup>2</sup>, where R<sup>1</sup> is a possibly substituted linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbonic radical; R<sup>2</sup> is a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbonic radical which is possibly substituted by an anionic radical or a hydroxyl group; and the monomer (IV) further comprises at least one ethenoid unsaturation.</p><br><b>(57) Abrégé</b><br><p>La présente invention a pour objet l'utilisation en tant qu'agent protecteur de mousse dans des formulations détergentes ou cosmétiques, d'un copolymère ou d'un mélange de copolymères comprenant; au moins un monomère (I) choisi parmi les acides, les diacides ou les anhydrides insaturés en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>; ou au moins un monomère (II) choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène; ou au moins un monomère (III) choisi parmi les hydrocarbures, comprenant au moins une insaturation éthylénique, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>; ou au moins un monomère (IV) de formule suivante: R<sup>1</sup>-COO-R<sup>2</sup>, dans laquelle: R<sup>1</sup> représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué; R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un radical anionique ou par un groupement hydroxyle; le monomère (IV) comprenant en outre au moins une insaturation éthylénique.</p> |           |                                                                                                                                                                                                                   |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |                                               |    |                                          |    |                       |
|----|---------------------------|----|-----------------------------------------------|----|------------------------------------------|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France                                        | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon                                         | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana                                         | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée                                        | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce                                         | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël                                        | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie                                        | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon                                         | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya                                         | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |                                               |    |                                          |    |                       |

## UTILISATION DE COPOLYMERES A BASE D'ACIDES INSATURES OU LEURS DERIVES COMME AGENTS PROTECTEURS DE MOUSSE

La présente invention a pour objet des copolymères dont l'un des monomères est  
5 un acide ou un diacide insaturé, ou un dérivé, en tant qu'agent protecteur de mousse dans des formulations détergentes ou cosmétiques.

L'apparition d'une mousse importante et durable est un phénomène qu'il est très important d'avoir dans les formulations détergentes ou cosmétiques, plus  
10 particulièrement celles qui sont mises en œuvre à la main. En effet, il est clairement reconnu que ce phénomène de moussage est synonyme, pour l'utilisateur, d'efficacité du nettoyage entrepris. Par conséquent, et même si ce phénomène n'a pas réellement d'incidence sur la qualité du nettoyage, les formateurs ont notamment pour objectif de préparer des formulations permettant d'avoir une quantité de mousse importante.

Cependant, l'apparition et surtout la pérennité de la mousse sont fortement  
15 dépendantes des autres composés présents dans le bain, et principalement des graisses. En d'autres termes, dès que le bain de lavage contient des substances grasses, la mousse est plus ou moins rapidement éliminée.

La présente invention a pour but de proposer des formulations détergentes et cosmétiques qui développent des quantités de mousses importantes, et surtout qui  
20 conservent cette mousse, notamment dans des conditions défavorables, telles qu'en présence de graisses, et éventuellement de cations divalents comme le calcium.

Ainsi, la présente invention a pour objet l'utilisation en tant qu'agent protecteur de mousse dans des formulations détergentes ou cosmétiques, d'un copolymère ou d'un mélange de copolymères comprenant :

25 - au moins un monomère (I) choisi parmi les acides, les diacides ou les anhydrides insaturés en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, ou

- au moins un monomère (II) choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène,  
ou

30 - au moins un monomère (III) choisi parmi les hydrocarbures, comprenant au moins une insaturation éthylénique, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, ou

- au moins un monomère (IV) de formule suivante :



dans laquelle : R<sup>1</sup> représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ;

35 R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un groupement anionique pouvant se trouver sous la forme d'un acide ou d'un sel de métal alcalin ou d'ammonium de type -N(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, avec

R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentant des atomes d'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou éventuellement substitués par un groupement hydroxyle ;  
le monomère (IV) comprenant au moins une insaturation éthylénique.

5 Il est à noter que par agent protecteur de mousse, on entend un composé permettant de conserver, au moins en partie cette mousse, dans des conditions défavorables, telles qu'en présence de graisses, ou de cations divalents. Il est à noter que l'aptitude au moussage du polymère utilisé comme agent protecteur de mousse dans la présente invention n'est pas un critère considéré comme véritablement  
10 essentiel. Par contre le composé mis en œuvre ne doit pas exercer d'effet néfaste sur l'aptitude des agents moussants par ailleurs présents dans la formulation.

Par graisses, on entend plus particulièrement tout milieu hydrocarboné hydrophobe liquide et/ou solide, présentant par exemple une solubilité dans l'eau inférieure à 5 g/l, de préférence inférieure à 1 g/l.

15 Cette graisse peut être apportée par le milieu extérieur et/ou être un constituant de la formulation détergente ou cosmétique. Ainsi, il peut être aussi bien une salissure hydrophobe qu'un composé actif hydrophobe de ladite formulation, par exemple.

A titre d'exemple de graisse, on peut citer :

- 20 - les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques (alcane (comme l'hexadécane par exemple), paraffines, huiles minérales, huiles paraffiniques, kérosène, pétrole, fuel, perhydrosqualane, squalène, etc.) ;
- les alkylmonoglycérides, les alkyl diglycérides, les triglycérides, comme les huiles  
25 extraites des plantes et végétaux (huile de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin, de noisette, etc.) ou les huiles d'origine animale - suif, huiles de poissons), des dérivés des ces huiles comme les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline ;
- les huiles essentielles naturelles ou non, comme les huiles d'eucalyptus, de lavande, de lavandin, de vétiver, de citron, d'orange, de santal, de romarin, de camomille, de  
30 sarriette, de noix de muscade, de cannelle, de bergamote, de cade, de géraniol, etc.
- les alcools gras comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique ;
- les esters gras comme le palmitate d'isopropyle, le cocoate d'éthyle-2-hexyle, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, de l'acide stéarique, de l'acide  
35 béhennique, de l'acide isostéarique ;
- les huiles, gommes ou résines polyorganosiloxanes comme les polydiméthylsiloxanes linéaires ou cycliques, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  hydroxylés, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  triméthylsilylés, les polyalkylméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polydiphénylsiloxanes, les dérivés aminés des silicones, les cires silicones ;

- des salissures organiques (sébum, etc.).

Ainsi, l'emploi de ces copolymères dans des formulations détergentes ou cosmétiques permet d'avoir des propriétés de moussage initial au moins aussi bonnes que celles des formulations classiques. En outre, et cela constitue un avantage remarquable de ces copolymères, l'emploi de ces derniers dans les formulations détergentes et cosmétiques permet de conserver un volume de mousse de 10 %, de préférence de 15 %, voire jusqu'à 30 % supérieur à celui des formulations qui en sont dépourvues, et cela en présence de graisses éventuellement combinées à de cations divalents.

Mais d'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela vient d'être dit, l'agent protecteur de mousse mis en œuvre dans la présente invention est un copolymère ou un mélange de plusieurs copolymères comprenant au moins l'un des monomères (I) à (IV) mentionnés auparavant.

De manière plus précise, le copolymère ou mélange de copolymères comprend au moins un monomère d'au moins deux monomères de types (I) à (IV), d'au moins deux monomères de type (IV) et éventuellement d'au moins un monomère de type (I) à (III), ou leurs mélanges.

Il est à noter que le copolymère mis en œuvre en tant qu'agent protecteur de mousse est plus particulièrement soluble au moment de l'utilisation de la formulation dans laquelle il est introduit, c'est-à-dire soluble dans des milieux aqueux.

Plus particulièrement, le copolymère est tel qu'il est soluble dans une solution aqueuse dont le pH est basique. De telles conditions sont classiques notamment dans le nettoyage de la vaisselle et du linge.

En outre, le copolymère mis en œuvre selon l'invention présente de manière avantageuse, à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ainsi, il permet d'abaisser la tension interfaciale entre la solution aqueuse et les graisses, ce qui améliore la dispersion de ces dernières dans la solution aqueuse.

Généralement, les copolymères mis en œuvre selon l'invention présentent une masse molaire en poids comprise entre  $10^3$  et  $10^7$  g/mol, plus particulièrement entre  $10^4$  et  $10^6$  g/mol, et de préférence entre  $10^4$  et  $5 \cdot 10^5$  g/mol. Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, les copolymères présentent une masse molaire en poids comprise entre  $1,5 \cdot 10^4$  et  $5 \cdot 10^5$  g/mol. La masse molaire est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique en phase aqueuse. A titre d'exemple de méthode de mesure de la masse molaire des copolymères mis en œuvre dans le cadre de l'invention, une colonne TSK - gel, avec un éluant comprenant de l'eau, 0,1 mol/l de  $\text{NaO}_3$  et 200 ppm de  $\text{NaN}_3$ , a été utilisée. La détection de la masse molaire est basée sur l'indice de réfraction, en utilisant le polyoxyde d'éthylène comme étalon.

En ce qui concerne plus particulièrement le monomère (I), ce dernier est choisi parmi les acides, les diacides ou les anhydrides insaturés en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>.

Les représentants les plus appropriés de ce monomères sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique. En ce qui concerne les diacides et anhydrides, on peut citer entre  
5 autres l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, l'anhydride fumarique, l'anhydride itaconique.

Le monomère (II) est choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène.

Le monomère (III) est choisi parmi les hydrocarbures, linéaires ou ramifiés comprenant au moins une insaturation éthylénique, en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. A titre d'exemple de ce  
10 type de monomère, on peut citer tout particulièrement, l'isobutylène, le diisobutylène.

Enfin, le monomère (IV) correspond à la formule suivante :



dans laquelle : R1 représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué ;

15 R2 représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un radical anionique pouvant se trouver sous la forme d'un acide ou d'un sel de métal alcalin ou d'ammonium de type -N(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, avec R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentant des atomes d'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou éventuellement substitués par un groupement hydroxyle ;

20 le monomère (IV) comprenant au moins une insaturation éthylénique.

Plus particulièrement, ledit monomère (IV) est tel que R1 dérive de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique ou encore de l'acide acétique.

Il est aussi envisageable de mettre en œuvre un monomère (IV) dont le radical R1  
25 est substitué. Notons que par substituant, on entend un radical pendant ou bien un groupement interrompant la chaîne hydrocarbonée. Ainsi, en tant que substituant convenable, on peut citer les radicaux -OH, -O-, -C(O)-, -C(O)-N-, -C(O)OR, avec R représentant un atome d'hydrogène, un métal alcalin, radical hydrocarboné, de préférence saturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30 Par radical anionique, on entend désigner les radicaux sulfoné, sulfaté, phosphaté, phosphonaté, carboxylique. De préférence, on met en œuvre un monomère sulfoné.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le monomère (IV) comporte au moins une insaturation éthylénique. S'il n'y a qu'une insaturation, elle peut se trouver  
35 indifféremment sur le radical R1 ou sur le radical R2. S'il y a plusieurs insaturations, elles peuvent se situer sur le radical R1, sur le radical R2, ou encore sur les deux radicaux R1 et R2.

De préférence, on met en œuvre un monomère ne comprenant qu'une insaturation éthylénique.

Par conséquent, si le monomère (IV) dérive d'un acide portant une insaturation, alors le radical R<sup>2</sup> ne porte pas d'insaturation éthylénique. Par contre, dans le cas contraire, le radical R<sup>2</sup> comprend l'insaturation éthylénique.

Un premier mode de réalisation de l'invention est constitué par l'utilisation d'un copolymère comprenant au moins un monomère (I) et au moins un monomère (III).

De préférence, ce copolymère comprend l'acide maléique ou l'anhydride maléique en tant que monomère (I), et l'isobutylène ou le diisobutylène en tant que monomère (III).

Le copolymère peut se trouver sous la forme acide ou bien sous une forme de sel de métal alcalin ou d'ammonium de type -N(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, avec R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentant des atomes d'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. De préférence, le copolymère se trouve sous forme de sels de sodium.

La répartition des monomères est alternée dans la molécule.

La proportion du monomère (I) par rapport au monomère (III) est de 50/50.

Ces copolymères sont des composés bien connus et sont notamment commercialisés sous la dénomination GEROPON® T 36( Rhodia Chimie).

Un second mode de réalisation de l'invention est constitué par l'utilisation d'un copolymère comprenant au moins un monomère (I) et au moins un monomère (II).

Plus particulièrement, ce copolymère comprend une chaîne polymérique constituée par le ou les monomères (II) sur laquelle sont greffées des chaînes polymériques dérivant du ou des monomères (I).

Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, ledit copolymère comprend, comme monomère (I), l'acide acrylique, et comme monomère (II), l'oxyde d'éthylène, ou un mélange oxyde d'éthylène / oxyde de propylène. Dans le cas d'un mélange oxyde d'éthylène / oxyde de propylène, on met en œuvre, de préférence une chaîne présentant une répartition ordonnée, correspondant à un dibloc des deux monomères précités.

Le copolymère selon cette variante présente une proportion pondérale en monomère (II) variant de 1 à 50 % par rapport au poids du copolymère. De préférence, elle est comprise entre 1 et 30 % par rapport au poids du copolymère.

Ces copolymères peuvent être obtenus par tout moyen connu de l'homme de l'art.

Par exemple, ils sont obtenus en effectuant une polymérisation, dans un solvant approprié, du monomère (I) et de la chaîne polymérique constituée soit d'oxyde d'éthylène seul, soit d'un mélange oxyde d'éthylène / oxyde de propylène, en présence d'un initiateur produisant des radicaux libres. Généralement, la réaction est faite en mettant en œuvre de l'eau ou un mélange alcool/eau. En outre, la réaction de

polymérisation est effectuée en présence d'une base, de telle sorte que, s'il est présent, le monomère (I) soit partiellement neutralisé.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le copolymère employé comme agent protecteur de mousse, comprend éventuellement au moins un monomère (I) et au moins un monomère (IV).

Le monomère (IV) peut être plus particulièrement choisi parmi les monomères suivants : acétate de vinyle ; acrylate d'alkyle ; méthacrylate d'alkyle ; méthacrylate ou acrylate d'alkyle portant, à titre de groupement anionique, un groupement sulfoné (sulfoalkyle), sous forme d'un acide ou d'un sel de métal alcalin ou d'ammonium de type  $-N(R^3)_3^+$  ; acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle ; monomères dans lesquels le radical alkyle correspond aux radicaux méthyle, éthyle, propyle et isomère, butyle et isomères.

En ce qui concerne les monomères sulfonés, on met en œuvre plus particulièrement des monomères sous forme de sel, de préférence sous forme d'un sel de métal alcalin. A titre d'exemple de monomère de type sulfoalkyle, on peut citer l'acrylate de sulfoéthyle de sodium, le méthacrylate de sulfoéthyle de sodium.

Pour ce qui a trait au monomère comprenant un groupement hydroxyalkyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle en sont des exemples avantageux.

Il est à noter que le copolymère peut comprendre un ou plusieurs monomères (IV), avec ou sans monomère (I).

Un premier type de copolymère particulièrement avantageux présente la composition suivante :

|    |                                                                                      |              |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
|    | monomère (I)                                                                         | 0-50 % poids |
| 25 | monomère (IV) :                                                                      |              |
|    | acétate de vinyle                                                                    | 0-92 % poids |
|    | (méth)acrylate d'alkyle en C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>                            |              |
|    | (de préférence butyle)                                                               | 0-50 % poids |
|    | (méth)acrylate de sulfoalkyle de sodium                                              |              |
|    | en C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (de préférence éthyle)                             | 0-10% poids  |
| 30 | la somme de chacun des monomères employés étant égale à 100% en poids du copolymère. |              |

Plus particulièrement, ce copolymère comprend 1-15 % de monomère (I) ; 50-85 % d'acétate de vinyle ; 5-20 % d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle ; 0,5-5 % d'acrylate ou méthacrylate de sulfoalkyle de sodium ; la somme de chacun des monomères employés étant égale à 100% en poids du copolymère.

Dans le cas où le copolymère comprend au moins un monomère (I), ce dernier est plus particulièrement choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Un second type de copolymère très avantageux consiste à mettre en œuvre un monomère (I), et de préférence l'acide (méth)acrylique, et un au moins un monomère (IV) comprenant un substituant hydroxylé, qui est de préférence l'acrylate de 2-hydroxyalkyle ou le méthacrylate de 2-hydroxyalkyle, dans lequel le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence en C<sub>2</sub>.

Plus particulièrement, la proportion de monomère (I) dans ce second type de copolymère est de 0,1-50 % en poids par rapport au poids du copolymère, de préférence comprise entre 20-60 % en poids.

Les copolymères mis en œuvre dans ce troisième mode de réalisation de l'invention sont de préférence des copolymères présentant une répartition statistique des divers monomères précités.

Ces copolymères peuvent être là encore obtenus en mettant en œuvre des moyens classiques pour l'homme de l'art.

Ainsi, la polymérisation peut avoir lieu en solution, ou en émulsion, en introduisant les différents monomères, en présence d'un composé produisant des radicaux libres. Généralement, la réaction est faite en mettant en œuvre de l'eau ou un mélange alcool/eau. Il est possible d'effectuer la réaction de polymérisation en solution ou en émulsion, auquel cas l'emploi d'un tensioactif est nécessaire. De plus, on peut mettre en œuvre des composés usuels, si nécessaires, tels que des agents tampons, des bases pour neutraliser les acides, si de tels monomères sont présents, des agents de transfert (limitant la croissance des chaînes).

L'agent protecteur de mousse est donc employé dans des formulations détergentes ou cosmétiques, et il représente plus particulièrement 0,05 à 10 % en poids de la formulation, plus particulièrement entre 0,05 et 2 % en poids. De manière avantageuse, la quantité d'agent protecteur de mousse représente 0,5 à 2 % en poids de la formulation.

Les formulations détergentes dans lesquels l'agent protecteur de mousse peut être employé, sont plus spécialement des formulations détergentes ménagères destinées au lavage à la main de la vaisselle ou du linge.

Dans le domaine de la détergence ménagère, la présente invention vise plus particulièrement les compositions pour liquides de lavage de la vaisselle à la main.

Lesdites compositions, outre l'agent protecteur de mousse selon l'invention, peuvent contenir de l'ordre de 0,5 à 40%, en poids de tensioactifs anioniques, de l'ordre de 0,5 à 10% en poids de tensioactifs non ioniques, et 0 à 20 % en poids de tensioactifs zwitterioniques ou amphotères.

#### **AGENTS TENSIOACTIFS ANIONIQUES :**

les alkylsulfates de formule  $\text{ROSO}_3\text{M}$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> et tout particulièrement en C<sub>12</sub>-

- C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;
- . les alkylethersulfates ;
- 5 . les sulfates d'alkylglycosides ;
- . les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO<sub>3</sub>M où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en
- 10 moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- . les alkylarylsulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-1082179, les dérivés sulfonés d'acides gras ; les sulfonates de paraffine ;
  - . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOR', où R représente un radical
- 15 alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ... ) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est
- 20 en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> ;
- . les alkylphosphates ;
  - . les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ... ) ou dérivé d'une alcanolamine
- 25 (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ... ) ;
- . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates.
- 30 *AGENTS TENSIOACTIFS NON IONIQUES :*
- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 ;
  - . les glucosamide, glucamide ;
- 35 . les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US 5223179 et FR 1585966) ;
- . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les

TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW, NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4, KYRO EOB ;

- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC ;
- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US 4565647 ;
- . les dérivés oxyalkylés d'alcools gras comme les PLANTAREN® ;
- . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;
- . les acides gras éthoxylés ;
- . les amides gras éthoxylés ;
- . les amines éthoxylées.

*AGENTS TENSIOACTIFS AMPHOTERES ET ZWITTERIONIQUES :*

- . les alkyl diméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyltriméthyl sulfobétaines ;
- . les alkylamphoacétates ou les alkylamphodiacétates, tels que les produits de la gamme Miranol® ;
- . les produits de condensation d'acides gras sur les protéines ou les hydrolysats de protéines ;
- . les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme AMPHIONIC XL®, AMPHOLAC 7T/X® et AMPHOLAC 7C/X®.

- 25 Les formulations peuvent contenir d'autres additifs comme:

*AGENTS CONTROLANT LA VISCOSITE, tels que :*

- . les dérivés de cellulose comme la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose ;
- . les dérivés du guar comme l'hydroxypropylguar, le carboxyméthylguar, le carboxyméthylhydroxypropylguar.

- 30 *AGENTS HYDROTROPES :*

- . les alcools courts en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, en particulier l'éthanol, mais aussi le méthanol, le propanol, l'isopropanol ;
  - . les diols et glycols comme le propanediol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, dipropylèneglycol ;
- 35 Il est à noter que les tensioactifs amphotères peuvent jouer aussi le rôle d'agent hydrotrope, de même que le toluène sulfonate, le xylène sulfonate, l'urée.

*AGENTS HYDRATANTS OU PROTECTEURS DE LA PEAU, tels que :*

- . le glycérol ;

- . l'urée ;
- . les protéines ou hydrolysats de protéines ;
- . les polymères cationiques comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR C13S®, JAGUAR C162®, HICARE 1000®).

5        *AUTRES ADDITIFS* tels que :

- . des agents bactéricides ou désinfectants comme le triclosan ;
- . des agents tampons ;
- . des parfums ;
- . des pigments, des colorants ;
- 10 . des conservateurs.

Pour ce qui concerne plus particulièrement les formulations destinées au lavage du linge à la main (liquide ou solide), ces dernières peuvent comprendre, outre l'agent protecteur de mousse selon l'invention, les éléments suivants :

- 15        *AGENTS TENSIOACTIFS*, en quantité correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente. Les listes de tensioactifs qui ont été données pour les formulations de détergence ménagère restent valables et ne seront pas reprises ici. On pourra donc s'y référer.

- 20        *AGENTS BUILDERS*, en quantité correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, tels que :  
builders inorganiques :

- . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines ;
- . les tetraborates ;
- 25 . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US 4664839 ;
- . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux ;
- . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3,
- 30 . décrits dans EP 488 868 ;
- . les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée.

builders organiques :

- 35 . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...) ;
- . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que :

- . les ethers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, l'acide tartique et ses sels, l'acide succinique et ses sels, ou leurs co-produits) ;
  - . les ethers hydroxypolycarboxylates ;
  - . l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels ;
  - 5 . les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates) ;
  - . les acides alkyl C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> succiniques et leurs sels (2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates, ) ;
  - . les esters polyacétals carboxyliques ;
  - 10 . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels ;
  - . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique ;
  - . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés.
- AGENTS ANTI-SALISSURES*, en quantité de l'ordre de 0,01-10%, de préférence
- 15 environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, tels que :
    - . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ;
    - . les polyvinylethers greffés sur des troncs polyalkylenés tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP 219048) ;
  - 20 . les alcools polyvinyliques ;
  - . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les
  - 25 polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US 3959230, US 3893929, US 4116896, US 4702857, US 4770 66) ;
  - . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant
  - 30 de 1 à 4 groupes sulfonés (US 4968451) ;
  - . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US 4711730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US 4702857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US 4721580), sulfoaroyles (US 4877896) ;
  - 35 . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyesters de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenus à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol de masse inférieure à 300, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un

polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate (FR 2334698).

*AGENTS ANTI-REDEPOSITION*, plus particulièrement dans les formulations destinées au lavage du linge, en quantité d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition détergente liquide, tels que :

- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US 4597898, EP 11984) ;
- . la carboxyméthylcellulose ;
- 10 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR 2236926) ;
- . les polyvinylpyrrolidones.

*AGENTS CHELATANTS* du calcium, du magnésium, et du fer, en quantité de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, tels que :

- 15 . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyl éthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates ;
- . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates) ;
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes.

*AGENTS DISPERSANTS POLYMERIQUES*, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, tels que :

- . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique,
- 25 acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 10000 (US 3308067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP 66915) ;

*AGENTS DE FLUORESCENCE*, en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, tels que :

- 30 . les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradnik, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-).

*AGENTS ADOUCISSANTS*, en quantité d'environ 0,5-10% en poids, tels que les

- 35 argiles.
- ENZYMES* en quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active /g de composition détergente, telles que :

. les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US 3553139, US 4101457, US 4507219, US 4261868).

*AUTRES ADDITIFS* tels que :

- 5 . des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine) ;
- . des agents tampons ;
- . des parfums ;
- . des pigments.

10 L'agent protecteur de mousse selon l'invention peut de même entrer dans la composition de formulations cosmétiques comme, entre autres, des formulations pour shampooings pour cheveux ou le corps, gels de nettoyage du visage ou du corps, savons liquides, compositions moussantes pour le bain.

Outre l'agent selon invention, lesdites formulations peuvent comprendre au moins l'un des éléments suivants :

15 *AGENTS TENSIOACTIFS*, de type anionique, le cas échéant combinés à des tensioactifs non ioniques, zwitterioniques et amphotères, en quantité variant de 0,05 à 20 % en poids de la préparation. Là encore, on pourra se référer aux listes de tensioactifs données précédemment.

*AGENTS HUMECTANTS*, tels que :

- 20 . le glycérol, le sorbitol ;
- . l'urée ;
- . le collagène, la gélatine ;
- . l'aloé vera ;
- . l'acide hyaluronique.

25 *EMOLLIENTS*, tels que :

- . les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin...) ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson,...), des dérivés de ces huiles comme
- 30 les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, le perhydrosqualane, le squalène ;
- . les diols comme le 1-2-propanediol, le 1-3-butanediol, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les polyéthyléneglycols ou polypropyléneglycols ;
- . les esters gras comme le palmitate d'isopropyl, le cocoate d'éthyl-2-hexyl, le myristyl
- 35 myristate, les esters de l'acide lactique,
- . l'acide stéarique, l'acide béhennique, l'acide isostéarique,
- . les huiles silicones regroupant les polydiméthylsiloxanes cycliques, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  hydroxylées, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  triméthylsilyllés,

- les polyorganosiloxanes comme les polyalkylméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polydiphénylsiloxanes, les dérivés aminés des silicones, les cires silicones, les silicones copolyéthers (comme l'huile SILBIONE 70646® ou DC 190®) ou les dérivés mixtes de silicones comme les copolymères mixtes polyalkylméthylsiloxanes-silicones copolyéthers.

*PARTICULES MINERALES OU FILTRES SOLAIRES*, tels que :

- . carbonate de calcium,
  - . oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre, parfois de quelques dizaines de nanomètres)
- comme le dioxyde de titane, la silice, les sels d'aluminium, le kaolin, le talc, les argiles et leurs dérivés, ...

*AGENTS CONSERVATEURS*, en quantité de l'ordre de 0,01 à 3 % en poids tels que :

- . les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque,
- le benzoate de sodium, le GERMABEN®.

Alternativement à ces agents chimiques, on peut parfois utiliser des agents modifiant l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels.

*AGENTS VISCOSANTS / GELIFIANTS*, tels que :

- . les polyacrylates réticulés CARBOPOL® ;
  - . les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose ;
  - . les guar et leurs dérivés, la caroube, la gomme de tara ou de cassia ;
  - . la gomme xanthane ;
  - . les alginates, les carraghénanes ;
- les dérivés de la chitine comme le chitosan.

L'agent protecteur de mousse selon l'invention peut de même être employé dans des formulations de pains de toilette appelées savonnets ou savons.

- Les compositions classiques de pains de toilette comprennent généralement des sels d'acide gras utilisés en association avec l'agent selon l'invention, mais aussi des tensioactifs autres que les sels d'acides gras ou les acides gras eux-mêmes, et cités précédemment.

Ces compositions peuvent même ne contenir aucun acide gras ou sel d'acide gras et leurs formulations reposent alors sur d'autres tensioactifs, comme par exemple les alkyl iséthionates de sodium en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> ou les alkylsulfates de sodium en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>.

*AGENTS DIMINUANT L'IRRITATION DE LA PEAU /HYDRATANTS*:

- . les sels de métaux alcalins ou les iséthionates ;
- . carbohydrates (glycerol, sorbitol par exemple) ;
- . des polyéthylènes glycol ou polypropylène glycol ;

- . des dérivés alcoylés des sucres ou de leurs dérivés (méthyl glucose par exemple) ;
- . des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolysats de protéines de blé par exemple) ;
- 5 . des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara ...) ou issus de procédés de fermentation comme la gomme xanthane et les dérivés de ces polycarbohydres comme les celluloses modifiées (par exemple hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose, celluloses cationiques comme les POLYMER JR®), les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés cationiques (JAGUAR C13S® , JAGUAR
- 10 C162®) ou des dérivés non ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar) ou les dérivés mixtes non ioniques/anioniques comme les carboxy-hydroxypropyl-guars ou non ioniques/cationiques. On peut aussi ajouter alternativement ou en association des polymères synthétiques comme les polyacrylates ou des polymères cationiques synthétiques, connus sous le nom générique CTFA de
- 15 "Polyquaternium", par exemple les polymères MIRAPOL A15® ou MIRAPOL 550®.

*AGENTS SEQUESTREMENTS du calcium comme les ions citrates.*

*AGENTS EMOLLIENTS* comme les silicones ou des huiles ou corps gras utilisés à ce propos dans l'industrie cosmétique (huiles minérales, esters d'acides gras, triglycérides, silicones, ....).

20 *ADDITIFS :*

- . parfums,
- . colorants et/ou des agents opacifiants comme des pigments (particules d'oxyde de titane) ;
- . agents bactéricides ou fongicides.

25 Dans un pain de toilette dont la formulation est constituée principalement de savons d'acides gras monocarboxyliques (sels de sodium, potassium, mono-, di- ou tri-éthanolammonium) ; les teneurs en savons d'acides gras sont généralement de plus de 25 % en poids de la formulation, généralement de 30 à 95 % en poids.

30 Dans un pain de toilette dont la formulation repose sur d'autres constituants principaux que les savons d'acides gras, on trouve dans la formulation de 0 à 50 % en poids, préférentiellement de 1 à 40 % en poids de ces savons d'acides gras.

35 Ces compositions de pains de toilettes peuvent aussi contenir de 0 à 95%, de préférence de 0 à 60% d'agents tensioactifs autres que des savons, notamment les C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alkyl ou alkényl iséthionates, de même que les alkyléthersulfates, les alkylbétaines, les alkylamidopropylbétaines, les alkylampho-acétates, -diacétates, -propionates ou -dipropionates utilisés pour diminuer l'irritation pouvant être provoquée par les autres agents tensioactifs, principalement les agents tensioactifs anioniques.

De 1 à 15% d'acides gras libres en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> peuvent aussi être introduits dans les compositions de savons en tant qu'agents surgraissants ou pour modifier l'aspect et le caractère crémeux de la mousse lors du lavage.

On peut aussi retrouver dans ces compositions des cires comme des cires paraffiniques, des cires naturelles comme la cire d'abeille ou l'ozokérite ou des cires silicones. Ces cires sont avantageusement utilisées pour améliorer l'aspect, la tenue, la processabilité et la conservation au stockage des pains de toilettes.

Les shampooings, et d'une manière plus générale les compositions détergentes pour l'usage personnel peuvent contenir, outre l'agent protecteur de mousse selon l'invention, les additifs habituels présents dans ces types de formulation.

On peut citer en particulier :

*AGENTS TENSIOACTIFS* tels que ceux indiqués auparavant, dans une quantité variant de 5 à 25 %.

*AGENTS CONDITIONNEURS* tels que :

- 15 . les polymères cationiques synthétiques du type MIRAPOL AD1® ou MIRAPOL A550®, des polymères cationiques naturels comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR C135®, JAGUAR C162®) ou les dérivés cationiques de la cellulose (POLYMER JR400®) ;
- 20 . des organopolysiloxanes utilisés tels quels ou en solution dans un de leurs solvants usuels (huiles silicones de basses masses, huiles paraffiniques très ramifiées, les esters gras par exemple du type palmitate d'isopropyle, ...).

*AGENTS ANTIPELLICULAIRES*, tels que :

- . les pyridinesthiones, plus spécialement la zinc pyridinethione,
- . les composés à base de sélénium comme le sulfure de sélénium ou l'OCTOPYROX®.

25 *AGENTS MODIFIANT L'ASPECT OU LA VISCOSITE*, tels que :

- . les composés perlés à base de stéarate de polyéthylène glycol ;
- . les CARBOPOL®,
- . les hydrocolloïdes et leurs dérivés comme le guar ou les guars modifiés, la caroube, la gomme xanthane, les dérivés de la cellulose (hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose).

30 *AUTRES ADDITIFS*, tels que :

- . des agents anti-parasites (anti-poux), comme le LINDANE ou différentes pyréthrinés ;
- . des colorants, des pigments ;
- . des parfums.

35

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

**EXEMPLE 1**

Cet exemple a pour objet la préparation d'un copolymère à base d'acide acrylique et d'oxyde d'éthylène.

5 Dans un réacteur en verre de 2 litres, muni d'une double enveloppe et d'un agitateur (190 tr/min), on dissout 10 g d'hydroxyde de sodium dans 680 g d'eau, à température ambiante. La température est ensuite augmentée jusqu'à 65°C.

On prépare une solution d'initiateur comprenant 0,105 g de persulfate d'ammonium et 30 g d'eau.

10 Par ailleurs, on mélange une solution comprenant 30 g d'eau et 70 g d'acide acrylique et une solution comprenant 10 g d'hydroxyde de sodium et 30 g d'eau.

Dans le réacteur, on dissout 14 g de polyoxyde d'éthylène (100000 g/mol). Puis on introduit de manière continue, la solution comprenant l'acide acrylique et la solution  
15 d'initiateur. L'opération est réalisée sur 300 minutes, en conservant un taux d'introduction constant et la température à 65°C.

Une fois l'introduction achevée, on laisse le mélange réactionnel sous agitation, pendant 120 minutes et à 65°C.

20 Le mélange est finalement refroidi à température ambiante.

On obtient un copolymère dont la chaîne de polyoxyéthylénée porte des greffons de type polyacide acrylique.

Le pH est de 4,8.

25 La teneur en solides est de 12 %.

**EXEMPLE 2**

Cet exemple a pour objet la préparation d'un copolymère à base d'acide acrylique et d'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène.

30 Dans un réacteur en verre de 2 litres, muni d'une double enveloppe et d'un agitateur (190 tr/min), on dissout 10 g d'hydroxyde de sodium dans 630 g d'eau, à température ambiante. La température est ensuite augmentée jusqu'à 65°C.

On prépare une solution d'initiateur comprenant 0,46 g de persulfate d'ammonium et 10 g d'eau.

35 Par ailleurs, on prépare une solution comprenant 28 g d'eau et 92 g d'acide acrylique.

On introduit dans le réacteur, 18,4 g d'un copolymère dibloc polyoxyde d'éthylène/polyoxyde de propylène (6500 g/mol, 50 % de oxyde d'éthylène) et 180 g d'éthanol.

Puis on ajoute la solution d'initiateur une fois le copolymère dibloc dissous.

5 De manière continue, la solution comprenant l'acide acrylique est alors ajouté, sur une période de 120 minutes, en conservant un taux d'introduction constant et la température à 65°C.

Une fois l'introduction achevée, on laisse le mélange réactionnel sous agitation, pendant 120 minutes et à 65°C.

10 Le mélange est finalement refroidi à température ambiante.

On obtient un copolymère dont la chaîne de polyoxyéthylénée/polyoxypropylénée porte des greffons de type polyacide acrylique.

Le pH est de 4,8.

15 La teneurs en solides est de 12 %.

### EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation d'un copolymère comprenant comme monomères, l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, l'acrylate de butyle et le méthacrylate de sulfoéthyle  
20 de sodium.

Dans un réacteur en verre de 2 litres, muni d'une double enveloppe et d'un agitateur (190 tr/min), on introduit sous agitation un mélange comprenant 150,6 g d'eau, 1,6 g de laurylsulfate de sodium, 7,21 g d'une solution aqueuse de méthacrylate de sulfoéthyle de sodium à 44,35 % et 1,6 g d'acétate de sodium, et l'on porte le réacteur à  
25 70°C.

On prépare une solution d'initiateur comprenant 1,6 g de persulfate d'ammonium et 6 g d'eau, que l'on introduit dans le réacteur à  $t = t_0$ .

30 On émulsifie un mélange comprenant 150 g d'eau, 246,4 g d'acétate de vinyle, 51,2 g d'acrylate de butyle, 22,4 g d'acide acrylique et 1,6 g de laurylsulfate de sodium. L'émulsion est ensuite ajoutée au réacteur, sur une période de 5 heures à partir de  $t_0$ .

On ajoute ensuite :

35 - une solution de 2,176 g de sulfoxyde de sodium, 1,6 g de bicarbonate de sodium dans 48 g d'eau, en 7 heures à partir de  $t_0$  ;

- une solution de 1,83 g d'hydroperoxyde de tertibutyl (70 %) et 40 g d'eau en 7 heures à partir de  $t_0$ .

La température est alors augmentée jusqu'à 80°C et maintenue pendant une heure avant refroidissement.

On obtient un copolymère statistique.

5

#### EXEMPLE 4

Cet exemple illustre la préparation d'un copolymère comprenant de l'acide acrylique et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.

10 Dans un réacteur en verre de 2 litres, muni d'une double enveloppe et d'un agitateur (190 tr/min), on introduit 10 g d'hydroxyde de sodium dissous dans 252 g d'eau, à température ambiante.

La température est ensuite augmentée jusqu'à 65°C.

15 Un mélange de 408 g d'eau, 55 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 55 g d'acide acrylique et 0,22 g de méthyle mercaptopropionate est préparée.

On introduit dans le réacteur une solution comprenant 1,1 g de persulfate d'ammonium. On ajoute ensuite, en continu, sur une période de 120 minutes, le mélange précédent, à une température de 65 °C.

20 Une fois l'introduction achevée, on laisse le mélange réactionnel sous agitation, pendant 120 minutes et à 65°C.

Le mélange est finalement refroidi à température.

On obtient un copolymère présentant une répartition statistique des monomères. le pH est de 7,2.

25 La teneur en solide de 15,3 %.

#### EXEMPLE 5

Cet exemple a pour objet l'utilisation de chacun des copolymères précédemment obtenus, dans une formulation détergente, en présence de graisse.

30

La formulation détergente utilisée comprend :

- 35     ▪ 21% en poids sec de lauryl ether sulfate de sodium (EMPICOL ESB/3M commercialisé par Albright & Wilson) ;
- 3% en poids sec d'alcool éthoxylé contenant en moyenne 6 motifs oxyéthylènes (RHODASURF IDO60 commercialisé par Rhodia Chimie) ;
- 3% en poids sec de cocoamidopropyl bétaine (DEHYTON K commercialisé par Henkel) ;
- qsp 100% en poids d'eau.

Le pH a été ajusté à 7.

Les copolymères obtenus précédemment ont été testés séparément avec la formulation décrite ci-dessus ; la teneur en copolymère étant de 2 % en poids par rapport à celui de la formulation ; l'ensemble étant dilué à 1 %.

Le test consiste à effectuer ce qui suit :

Dans un flacon de 500 ml on introduit 250 ml de la formulation décrite précédemment et l'on ajoute 7 ml de graisse (mélange 50/50 en poids d'huile de tournesol et de margarine).

Le flacon est bouché puis on effectue des série de retournements du flacon, avec une fréquence de 60 retournements par minute.

Les résultats montrent que le volume de mousse maintenu en présence de la graisse utilisée, reste environ 15 % plus élevé dans le cas de formulations comprenant le copolymère selon l'invention, que celui d'une formulation qui n'en contient pas.

## REVENDICATIONS

1. Utilisation en tant qu'agent protecteur de mousse dans des formulations  
5 détergentes ou cosmétiques, d'un copolymère ou d'un mélange de copolymères  
comprenant :
- au moins un monomère (I) choisi parmi les acides, les diacides ou les anhydrides  
insaturés en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, ou
  - au moins un monomère (II) choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène,  
10 ou
  - au moins un monomère (III) choisi parmi les hydrocarbures, comprenant au  
moins une insaturation éthylénique, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, ou
  - au moins un monomère (IV) de formule suivante :
- R<sup>1</sup>-COO-R<sup>2</sup>,
- 15 dans laquelle : R<sup>1</sup> représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, linéaire ou  
ramifié, éventuellement substitué ;
- R<sup>2</sup> représente un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou  
ramifié, éventuellement substitué par un radical anionique pouvant se trouver sous la  
forme d'un acide ou d'un sel de métal alcalin, ou d'ammonium de type -N(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, avec  
20 R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentant des atomes d'hydrogène, ou des radicaux  
hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;  
le monomère (IV) comprenant au moins une insaturation  
éthylénique.
- 25 2. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère  
(I) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide  
fumarique, l'acide itaconique, l'anhydride maléique, l'anhydride fumarique, l'anhydride  
itaconique.
- 30 3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en  
ce que le monomère (II) est choisi parmi l'isobutylène, le diisobutylène.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en  
ce que le monomère (IV) présente un radical R<sup>1</sup> dérivant de l'acide acrylique, de l'acide  
35 méthacrylique, de l'acide acétique.
5. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère  
comprend au moins un monomère (I) et au moins un monomère (III).

6. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le copolymère comprend le monomère (I) est l'acide maléique ou l'anhydride maléique, et le monomère de type (III) est l'isobutylène ou le diisobutylène.
- 5
7. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère comprend au moins un monomère (I) et au moins un monomère (II).
8. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le
- 10 copolymère comprend une chaîne polymérique constituée par le ou les monomères (II) sur laquelle sont greffées des chaînes polymériques dérivant du ou des monomères (I).
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que le monomère (I) est l'acide acrylique, et le monomère (II) est soit l'oxyde d'éthylène,
- 15 soit un mélange oxyde d'éthylène/oxyde de propylène.
10. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère comprend éventuellement au moins un monomère (I) et au moins un monomère (IV).
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que le monomère (IV) est choisi parmi les suivants : acétate de vinyle, acrylate d'alkyle, méthacrylate d'alkyle, méthacrylate ou acrylate d'alkyle portant un groupement sulfoné (sulfoalkyle), sous forme d'un acide ou d'un sel de métal alcalin ou d'ammonium de type  $-N(R^3)_3^+$ , acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle ; monomères dans lesquels le radical
- 25 alkyle correspond aux radicaux méthyle, éthyle, propyle et isomère, butyle et isomères.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que le copolymère a la composition suivante :
- |                  |   |                                                      |              |
|------------------|---|------------------------------------------------------|--------------|
| monomère (I)     | : |                                                      | 0-50 % poids |
| 30 monomère (IV) | : | acétate de vinyle                                    | 0-92 % poids |
|                  |   | (méth)acrylate d'alkyle en $C_1-C_4$                 | 0-50 % poids |
|                  |   | (méth)acrylate de sulfoalkyle de sodium en $C_1-C_4$ | 0-10% poids  |
- la somme de chacun des monomères employés étant égale à 100 % en poids du copolymère.
- 35
13. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le copolymère présente la composition suivante : 1-15 % de monomère (I) ; 50-85 % d'acétate de vinyle ; 5-20 % d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle ; 0,5-5 % d'acrylate ou

méthacrylate de sulfoalkyle de sodium ; la somme de chacun des monomères employés étant égale à 100% en poids du copolymère.

- 5 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le copolymère comprend au moins un monomère (I), de préférence choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.
- 10 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que le monomère (IV) est l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et en ce que le monomère (I) est l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.
- 15 16. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la proportion de monomère (I) par rapport au monomère (IV) est comprise entre 0,1 et 90 % en poids par rapport au poids du copolymère.
- 20 17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité d'agent protecteur de mousse dans une formulation détergente ou cosmétique représente 0,05 à 10 % en poids de la formulation, de préférence entre 0,05 et 2 % en poids.
- 25 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans des formulations détergentes destinées au lavage à la main de la vaisselle ou du linge.
19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans des formulations cosmétiques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/00091

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/37 A61K7/06 A61K7/48

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 6 C11D 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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages             | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | US 4 664 835 A (GROLIER JEAN F ET AL)<br>12 May 1987<br>see claims 1,5; examples 3,9<br>---    | 1,2,19                |
| X          | FR 2 603 802 A (OREAL) 18 March 1988<br>see page 2, line 30 - page 3, line 4;<br>claims<br>--- | 1,7,19                |
| X          | WO 94 26238 A (OREAL ;DUPUIS CHRISTINE<br>(FR)) 24 November 1994<br>see claims 1,2<br>---      | 1,2,19                |
| X          | FR 2 731 616 A (OREAL) 20 September 1996<br>see claim 1<br>---<br>-/--                         | 1,2,19                |

☒ 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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 1999

Date of mailing of the international search report

21/04/1999

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

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00091

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                            | Relevant to claim No.        |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| X          | WO 97 22640 A (RHONE POULENC SURFACTANTS & SP) 26 June 1997<br>see page 3, line 1 - line 3; claims 1,12,13; example 1<br>see page 14, line 8 - line 20<br>--- | 1,2,18,<br>19                |
| A          | FR 2 737 660 A (OREAL) 14 February 1997<br><br>see page 22, line 3 - line 10; examples; tables<br>---                                                         | 1,2,4,<br>10-12,<br>14,16,19 |
| A          | DE 44 15 804 A (HENKEL KGAA)<br>9 November 1995<br>see page 2, line 24 - line 36; claims<br>-----                                                             | 1,2,10,<br>11,18             |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00091

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4664835                                | A | 12-05-1987          | LU 84752 A                 | 28-11-1984          |
|                                           |   |                     | BE 899410 A                | 15-10-1984          |
|                                           |   |                     | CA 1213832 A               | 11-11-1986          |
|                                           |   |                     | DE 3414090 A               | 18-10-1984          |
|                                           |   |                     | FR 2544328 A               | 19-10-1984          |
|                                           |   |                     | GB 2139244 A, B            | 07-11-1984          |
| FR 2603802                                | A | 18-03-1988          | LU 86585 A                 | 05-04-1988          |
|                                           |   |                     | BE 1000339 A               | 25-10-1988          |
|                                           |   |                     | CA 1288357 A               | 03-09-1991          |
|                                           |   |                     | CH 672064 A                | 31-10-1989          |
|                                           |   |                     | DE 3730952 A               | 17-03-1988          |
|                                           |   |                     | GB 2195351 A, B            | 07-04-1988          |
|                                           |   |                     | JP 63083013 A              | 13-04-1988          |
|                                           |   |                     | NL 8702185 A               | 05-04-1988          |
|                                           |   |                     | US 4876083 A               | 24-10-1989          |
| WO 9426238                                | A | 24-11-1994          | FR 2704771 A               | 10-11-1994          |
|                                           |   |                     | AU 676318 B                | 06-03-1997          |
|                                           |   |                     | AU 6660694 A               | 12-12-1994          |
|                                           |   |                     | CA 2139317 A               | 24-11-1994          |
|                                           |   |                     | EP 0648106 A               | 19-04-1995          |
|                                           |   |                     | JP 7508766 T               | 28-09-1995          |
| FR 2731616                                | A | 20-09-1996          | NONE                       |                     |
| WO 9722640                                | A | 26-06-1997          | US 5686024 A               | 11-11-1997          |
|                                           |   |                     | AU 1039497 A               | 14-07-1997          |
| FR 2737660                                | A | 14-02-1997          | AT 162395 T                | 15-02-1998          |
|                                           |   |                     | AU 682639 B                | 09-10-1997          |
|                                           |   |                     | AU 6077696 A               | 27-02-1997          |
|                                           |   |                     | BR 9604089 A               | 16-06-1998          |
|                                           |   |                     | CA 2183098 A               | 12-02-1997          |
|                                           |   |                     | CN 1145777 A               | 26-03-1997          |
|                                           |   |                     | DE 69600153 D              | 26-02-1998          |
|                                           |   |                     | DE 69600153 T              | 30-04-1998          |
|                                           |   |                     | EP 0761199 A               | 12-03-1997          |
|                                           |   |                     | ES 2115417 T               | 16-06-1998          |
|                                           |   |                     | HU 9602200 A               | 28-04-1997          |
|                                           |   |                     | JP 9118603 A               | 06-05-1997          |
|                                           |   |                     | PL 315617 A                | 17-02-1997          |
| DE 4415804                                | A | 09-11-1995          | WO 9530732 A               | 16-11-1995          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No

PCT/FR 99/00091

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C11D3/37 A61K7/06 A61K7/48

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 6 C11D 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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents           | no. des revendications visées |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X         | US 4 664 835 A (GROLIER JEAN F ET AL)<br>12 mai 1987<br>voir revendications 1,5; exemples 3,9<br>---     | 1,2,19                        |
| X         | FR 2 603 802 A (OREAL) 18 mars 1988<br>voir page 2, ligne 30 - page 3, ligne 4;<br>revendications<br>--- | 1,7,19                        |
| X         | WO 94 26238 A (OREAL ;DUPUIS CHRISTINE<br>(FR)) 24 novembre 1994<br>voir revendications 1,2<br>---       | 1,2,19                        |
| X         | FR 2 731 616 A (OREAL) 20 septembre 1996<br>voir revendication 1<br>---                                  | 1,2,19                        |
|           | ---<br>-/-                                                                                               |                               |

☒ 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

29 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/04/1999

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

Loiselet-Taisne, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de Internationale No

PCT/FR 99/00091

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                |                               |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                 | no. des revendications visées |
| X                                               | WO 97 22640 A (RHONE POULENC SURFACTANTS & SP) 26 juin 1997<br>voir page 3, ligne 1 - ligne 3;<br>revendications 1,12,13; exemple 1<br>voir page 14, ligne 8 - ligne 20<br>--- | 1,2,18,<br>19                 |
| A                                               | FR 2 737 660 A (OREAL) 14 février 1997<br><br>voir page 22, ligne 3 - ligne 10;<br>exemples; tableaux<br>---                                                                   | 1,2,4,<br>10-12,<br>14,16,19  |
| A                                               | DE 44 15 804 A (HENKEL KGAA)<br>9 novembre 1995<br>voir page 2, ligne 24 - ligne 36;<br>revendications<br>-----                                                                | 1,2,10,<br>11,18              |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De. de internationale No

PCT/FR 99/00091

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 4664835                                      | A | 12-05-1987             | LU 84752 A                              | 28-11-1984             |
|                                                 |   |                        | BE 899410 A                             | 15-10-1984             |
|                                                 |   |                        | CA 1213832 A                            | 11-11-1986             |
|                                                 |   |                        | DE 3414090 A                            | 18-10-1984             |
|                                                 |   |                        | FR 2544328 A                            | 19-10-1984             |
|                                                 |   |                        | GB 2139244 A, B                         | 07-11-1984             |
| FR 2603802                                      | A | 18-03-1988             | LU 86585 A                              | 05-04-1988             |
|                                                 |   |                        | BE 1000339 A                            | 25-10-1988             |
|                                                 |   |                        | CA 1288357 A                            | 03-09-1991             |
|                                                 |   |                        | CH 672064 A                             | 31-10-1989             |
|                                                 |   |                        | DE 3730952 A                            | 17-03-1988             |
|                                                 |   |                        | GB 2195351 A, B                         | 07-04-1988             |
|                                                 |   |                        | JP 63083013 A                           | 13-04-1988             |
|                                                 |   |                        | NL 8702185 A                            | 05-04-1988             |
|                                                 |   |                        | US 4876083 A                            | 24-10-1989             |
| WO 9426238                                      | A | 24-11-1994             | FR 2704771 A                            | 10-11-1994             |
|                                                 |   |                        | AU 676318 B                             | 06-03-1997             |
|                                                 |   |                        | AU 6660694 A                            | 12-12-1994             |
|                                                 |   |                        | CA 2139317 A                            | 24-11-1994             |
|                                                 |   |                        | EP 0648106 A                            | 19-04-1995             |
|                                                 |   |                        | JP 7508766 T                            | 28-09-1995             |
| FR 2731616                                      | A | 20-09-1996             | AUCUN                                   |                        |
| WO 9722640                                      | A | 26-06-1997             | US 5686024 A                            | 11-11-1997             |
|                                                 |   |                        | AU 1039497 A                            | 14-07-1997             |
| FR 2737660                                      | A | 14-02-1997             | AT 162395 T                             | 15-02-1998             |
|                                                 |   |                        | AU 682639 B                             | 09-10-1997             |
|                                                 |   |                        | AU 6077696 A                            | 27-02-1997             |
|                                                 |   |                        | BR 9604089 A                            | 16-06-1998             |
|                                                 |   |                        | CA 2183098 A                            | 12-02-1997             |
|                                                 |   |                        | CN 1145777 A                            | 26-03-1997             |
|                                                 |   |                        | DE 69600153 D                           | 26-02-1998             |
|                                                 |   |                        | DE 69600153 T                           | 30-04-1998             |
|                                                 |   |                        | EP 0761199 A                            | 12-03-1997             |
|                                                 |   |                        | ES 2115417 T                            | 16-06-1998             |
|                                                 |   |                        | HU 9602200 A                            | 28-04-1997             |
|                                                 |   |                        | JP 9118603 A                            | 06-05-1997             |
|                                                 |   |                        | PL 315617 A                             | 17-02-1997             |
| DE 4415804                                      | A | 09-11-1995             | WO 9530732 A                            | 16-11-1995             |