

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 721 206

(21) N° d'enregistrement national :

94 07479

(51) Int Cl⁶ : A 61 K 7/06, 7/40

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 17.06.94.

(71) Demandeur(s) : L'OREAL — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Lion Bertrand et Mondet Jean.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 22.12.95 Bulletin 95/51.

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

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : L'Oréal Dodin C. - DPI.

(54) Composition capillaire comprenant une dispersion aqueuse de polymères.

(57) La présente demande concerne des compositions ca-
pillaires comprenant des dispersions aqueuses de polymè-
res en tant qu'agent filmogène.

FR 2 721 206 - A1



La présente invention a trait à une composition capillaire comprenant en tant qu'agent filmogène, une dispersion aqueuse de polymères.

Il est connu d'utiliser des dispersions aqueuses de polymère en tant qu'agent filmogène, dans des compositions capillaires.

5 Les propriétés des dispersions aqueuses ainsi obtenues dépendent de la nature des polymères, et donc des monomères, à partir desquels elles sont préparées. Il peut toutefois être intéressant de pouvoir modifier légèrement ces propriétés, par exemple en accentuant/optimisant une propriété particulièrement intéressante, ou en développant une nouvelle que ladite dispersion ne pourrait avoir de par sa composition propre.

10 L'invention a pour but de proposer une composition capillaire comprenant une dispersion aqueuse d'un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyesteramides et les alkydes, présentant des propriétés améliorées par rapport aux dispersions de polyesters, polyesteramides et/ou alkydes de l'art antérieur.

15 Un objet de l'invention est donc une composition capillaire comprenant une dispersion aqueuse de polymère constituée par des particules résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère radicalaire à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyesteramides et les alkydes.

20 25 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère constituée par des particules résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère radicalaire à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyesteramides et les alkydes, comme agent filmogène dans une composition capillaire.

30 35 Dans la suite de la présente description, on entend par "polyester", tout polymère, seul ou en mélange, choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyesteramides et les alkydes.

On a constaté que l'utilisation dans des compositions capillaires de dispersions aqueuses selon l'invention, c'est-à-dire de dispersions aqueuses de polymères hybrides de polyesters, permet d'obtenir une composition présentant des propriétés

tés particulières, propriétés qu'il n'est pas possible d'obtenir en utilisant, par exemple, un simple mélange de dispersions aqueuses préexistantes de polyester et de polymère acrylique et/ou vinylique.

Un avantage de la présente invention est donc de pouvoir, à partir d'une dispersion aqueuse de polymère déjà existante, développer et/ou optimiser certaines

- 5 propriétés particulièrement intéressantes, de manière relativement contrôlée.

Afin de préparer la composition capillaire selon l'invention, on prépare tout d'abord une dispersion aqueuse de polyester.

- 10 Cette dispersion peut être préparée par l'homme du métier sur base de ses connaissances techniques générales, en particulier de la manière suivante.

Lorsque le polymère de polyester est insoluble dans l'eau, on peut le dissoudre dans un solvant organique faiblement soluble dans l'eau, ajouter de l'eau de manière à former une émulsion, puis évaporer le solvant organique de manière à

- 15 obtenir une dispersion aqueuse du polymère de polyester dans l'eau présentant un taux de matière sèche d'environ 30-50% en poids.

Lorsque le polymère de polyester est autodispersible dans l'eau, cette étape peut être évitée si le polymère comporte suffisamment de groupes hydrophiles.

- 20 La dispersion aqueuse de "polyester" utilisée peut être une dispersion aqueuse de polyester anionique, cationique, non ionique ou amphotère, de polyesteramides, d'alkydes c'est-à-dire de polyesters à chaîne grasse, seul ou en mélange.

La dispersion peut également être une dispersion de polyesters à groupement ionisables latéraux, tels que sulfonique ou carboxylique.

- 25 Le polyester peut comporter des groupements insaturés, par exemple lorsqu'il est obtenu par polycondensation d'un diol ou d'une diamine avec un anhydride

d'acide insaturé, l'anhydride maléique par exemple. La charge du monomère radicalaire peut dans ce cas réagir ultérieurement avec le polyester insaturé et donner lieu à un greffage et/ou à une réticulation. On obtient ainsi une dispersion d'un polymère hybride greffé et/ou réticulé, qui peut procurer au film obtenu après

- 30 application de la dispersion, des propriétés mécaniques particulières, telles qu'une amélioration de l'adhérence dudit film.

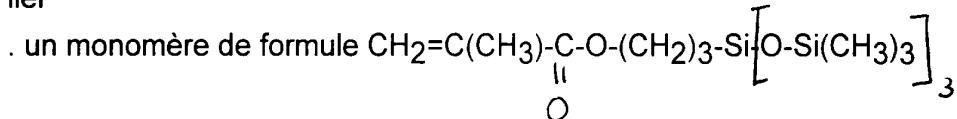
La dispersion aqueuse de polymères hybrides de polyester selon l'invention est obtenue par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère à l'intérieur et/ou partiellement en surface de particules préexistantes de polyester.

- 35 Le monomère radicalaire peut être de nature vinylique ou acrylique, et peut être anionique, cationique, non ionique ou amphotère. On peut également utiliser un mélange de monomères de nature différente. Le monomère, ou le mélange de monomères, est, de préférence, insoluble ou faiblement soluble dans l'eau.

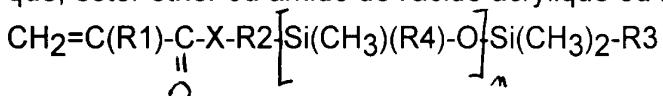
Parmi les monomères susceptibles d'être employés, on peut citer les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, tels que les acrylate ou méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle, de tertiobutyle, et d'éthyl-2-hexyle; les acrylamides ou méthacrylamides N-substituées ou N,N-substituées;

- 5 les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle; le styrène.

On peut également utiliser, seul ou en mélange, un monomère vinylique, acrylique ou méthacrylique comportant un ou plusieurs groupes siloxanes, en particulier



. un macromonomère siliconé à terminaison monofonctionnelle vinylique, allylique, ester éther ou amide de l'acide acrylique ou méthacrylique, de formule



- 15 dans laquelle R1 représente H ou CH_3 , X représente O ou NH, R2 représente $(\text{CH}_2)_p$, p étant un entier pouvant être nul, R3 et R4 représentent de manière indépendante CH_3 ou un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique et n est un entier compris entre 3 et 300.

On peut également utiliser un monomère vinylique, allylique, ester éther ou amide de l'acide acrylique ou métacrylique comportant un ou plusieurs groupes halogénés, en particulier chlorés et/ou fluorés, et/ou comportant un groupe absorbant dans l'UVA et/ou l'UVB et pouvant apporter après polymérisation, une certaine photoprotection contre le rayonnement ultraviolet, en particulier solaire, par exemple les groupements benzylidène camphre et benzotriazole, substitués ou non, parmi lesquels on peut citer le 2-(2'-hydroxy-5-methacryloxyéthylphényl)-2-H-benzotriazole.

Lorsque le monomère, ou le mélange de monomères, est sous forme liquide à température ambiante, la polymérisation radicalaire peut être effectuée sans employer de solvant.

30 Lorsque le monomère, ou le mélange de monomères, est sous forme solide à température ambiante, on peut le dissoudre avant la polymérisation, de préférence dans un solvant organique, par exemple polaire et miscible à l'eau, tel que le méthanol. Dans ce cas, après polymérisation, on peut distiller le solvant organique contenu dans la dispersion aqueuse, si cela est nécessaire.

35 La préparation des dispersions aqueuses selon l'invention est faite dans des conditions telles que le monomère polymérisé à l'intérieur et/ou partiellement en surface des particules du polymère en l'absence de toute nucléation, c'est-à-dire sans qu'il n'y ait de formation de particules nouvelles.

Pour ce faire, on peut introduire le polymère de polyester en dispersion aqueuse présentant un taux de matière sèche de 30-50% en poids dans un réacteur de polymérisation.

On peut alors y ajouter le monomère, ou le mélange de monomère, tel quel ou en 5 solution dans un solvant adéquat, ainsi qu'un amorceur de polymérisation radicalaire.

Selon sa nature, on introduit l'amorceur radicalaire soit sous forme de solution dans un solvant organique, soit sous forme de solution aqueuse, soit encore préalablement dissout dans le mélange de monomères.

10 Dans le premier cas, il peut être ajouté en même temps que le monomère en solution, et dans le second cas, il peut être ajouté après le monomère.

On peut utiliser un amorceur de polymérisation radicalaire organique, non soluble dans l'eau, de type peroxyde ou percarbonate, tel que le tertiobutylperoxy-2-éthylhexanoate, ou un amorceur organique soluble dans l'eau, ou encore un

15 amorceur minéral tel que le persulfate de potassium.

On prépare donc un mélange aqueux comprenant le polymère de polyester, le monomère et l'amorceur de polymérisation. On chauffe ce mélange jusqu'à la température nécessaire de manière à permettre la décomposition de l'amorceur, et l'on poursuit la polymérisation jusqu'à épuisement des monomères.

20 On obtient ainsi une dispersion aqueuse de polymère hybride, dont les particules la constituant se présentent sous forme de particules composites, semblables à un "alliage" des deux polymères de base et de taille comparable à celles des particules de polyester avant polymérisation radicalaire.

Les dispersions ainsi obtenues possèdent des propriétés qui leur sont propres, 25 différentes de celles que l'on obtiendrait en mélangeant deux dispersions aqueuses de chacun des constituants.

Les dispersions selon l'invention peuvent être utilisées comme agent filmogène dans des compositions capillaires telles que des laques ou des shampoings, 30 des lotions de mise en plis, des lotions ou des mousses de coiffage, de la même manière qu'une dispersion aqueuse de polymère selon l'état de la technique.

Ces compositions comprennent les ingrédients habituellement utilisés dans le domaine capillaire, et peuvent être préparées selon les méthodes usuelles connues de l'homme du métier.

35 On peut également utiliser les dispersions selon l'invention dans des produits destinés à la photoprotection des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire, lorsqu'elles contiennent un monomère adéquat, susceptible d'apporter une certaine protection solaire.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants, dans lesquels les pourcentages sont donnés en poids.

5 **Exemple 1**

- On disperse 50 g de granulés solides de polymère de polyester à groupement sulfonique AQ 38 vendu par Eastman Kodak dans 250 ml d'eau permumée préalablement chauffée à 80°C, tout en maintenant une agitation cisaillante à l'aide
- 10 d'un disperseur de type Moritz. On obtient une dispersion ayant une taille moyenne des particules de 40 nm avec une polydispersité de 0,15.
- On laisse reposer la dispersion pendant 24 heures puis on l'introduit dans un réacteur préalablement chauffé à 80°C; on ajoute 50 g de méthacrylate de méthyle au goutte à goutte, ce qui prend environ 45 minutes, puis on laisse sous
- 15 agitation pendant 1 heure à 80°C.
- On ajoute 0,5 ml de tertbutylperoxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S de Azko) et on laisse réagir 6 heures sous agitation et barbotage d'azote à 80°C.
- Le mélange alors obtenu à la même apparence qu'au départ bien que tout le monomère ait polymérisé.
- 20 On descend la température du mélange réactionnel à 25°C, on filtre sur toile de Nylon et l'on concentre la dispersion sous pression réduite jusqu'à obtention d'un taux de matière sèche de 40%.
- On obtient ainsi une dispersion qui, après une nouvelle filtration, a les caractéristiques suivantes:
- 25 . taille moyenne des particules déterminée par un appareil de diffusion quasi-élastique de lumière du type Coulter N4, de Coultronix: 44 nm
. polydispersité: 0,15
- Considérant que la taille des particules dans la dispersion initiale de polyester AQ 38 est de 40 nm (polydispersité : 0,15), on peut donc constater que la polymérisation du monomère n'a presque pas modifié la taille desdites particules initiales.
- 30 . absence de double distribution de particules, ce qui signifie que, lors de la polymérisation, on n'a pas créé une seconde population de particules, en plus de la population initiale.
- 35 La dispersion obtenue est une dispersion aqueuse d'un polymère hybride dont les particules résultent de la polymérisation radicalaire d'un monomère méthacrylate de méthyle sur et/ou dans les particules d'un polymère préexistant de type polyester à groupement sulfonique.

Exemples 2 à 5

- De manière similaire à celle décrite dans l'exemple 1, on prépare à partir d'une dispersion aqueuse de granulés de polyester sulfonique (AQ 38 de Eastman Kodak), différents polymères hybrides selon le tableau ci-dessous.
- 5 L'amorçage est toujours effectué avec 0,5 ml de Trigonox 21S.
- Les mesures de taille de particules et de polydispersité sont effectuées pour une dispersion ayant un taux de matière sèche de 40%.

10

	polyester	eau ajoutée	monomère	taille des particules	polydispersité
exemple 2	70 g	250 ml	30 g de méthacrylate de méthyle	35 nm	0,10
exemple 3	50 g	250 ml	45 g de méthacrylate de méthyle + 5 g de diméthacrylate d'éthylèneglycol	45 nm	< 0,10
exemple 4	70 g	250 ml	30 g de méthacrylate d'isobutyle	45 nm	0,12
exemple 5	70 g	300 ml	25 g de méthacrylate de méthyle + 5 g de diméthacrylate d'éthylèneglycol	32 nm	0,18

On constate, pour tous ces exemples, que l'on obtient une population de particules unique et homogène, dont la taille a été peu modifiée par la polymérisation.

15 Exemple 6

- On compare les propriétés de filmification des dispersions des polymères selon l'invention, à température ambiante.
- On observe que les dispersions des exemples 1, 2, 3 et 5 filmifient lorsqu'on leur ajoute un plastifiant (20 g de méthyléther de tripropylèneglycol pour 100 g de matière sèche de dispersion) et permettent l'obtention de films homogènes et transparents après séchage.

Exemple 7

On prépare un spray de fixation, conditionné en flacon-pompe, en conditionnant dans un récipient approprié:

- 5 . dispersion aqueuse de l'exemple 1 (40% de matière sèche) 22,5g
 . parfum, colorant, conservateur q.s.
 . eau q.s.p. 100 g

Après préparation du mélange, on dispose sur le récipient une pompe de pulvérisation.

- 10 On obtient ainsi un spray de fixation qui permet l'obtention, après pulvérisation sur les cheveux, d'un film aux propriétés adéquates.

Exemple 8

- 15 On prépare une lotion de mise en plis ayant la composition suivante:
 . dispersion aqueuse de l'exemple 1 (40% de matière sèche) 25 g
 . parfum, colorant, conservateur q.s.
 . eau q.s.p. 100 g

- 20 On obtient ainsi une lotion de mise en plis qui permet l'obtention, après application sur les cheveux, d'un film aux propriétés adéquates.

REVENDICATIONS

- 5 1. Utilisation d'une dispersion aqueuse de polymère constituée par des particules résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère radicalaire à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyesteramides et les alkydes, comme agent filmogène dans une composition capillaire.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, dans des produits destinés à la photoprotection des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.
- 15 3. Composition capillaire comprenant une dispersion aqueuse de polymère constituée par des particules résultant de la polymérisation radicalaire d'au moins un monomère radicalaire à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyesteramides et les alkydes.
- 20 4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le monomère est choisi dans le groupe constitué par les vinyliques et les acryliques.
- 25 5. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le monomère est choisi parmi les esters d'acide acrylique ou méthacrylique; les acrylamides ou méthacrylamides N-substituées ou N,N-substituées; les esters vinyliques; le styrène; les monomères vinyliques, acryliques ou méthacryliques comportant un ou plusieurs groupes siloxanes, en particulier
- 30 . un monomère de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}\left[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\right]_3$
- 35 . un macromonomère siliconé à terminaison monofonctionnelle vinylique, allylique, ester éther ou amide de l'acide acrylique ou méthacrylique, de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}-\text{X}-\text{R}_2\left[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R}_4)-\text{O}\right]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{R}_3$ dans laquelle R1 représente H ou CH₃, X représente O ou NH, R2 représente (CH₂)_p, p étant un entier pouvant être nul, R3 et R4 représentent de manière indépendante CH₃ ou un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique et n est un entier compris entre 3 et 300; les monomères vinyliques, allyliques, ester

- éther ou amide de l'acide acrylique ou métacrylique comportant un ou plusieurs groupes halogénés, en particulier chlorés et/ou fluorés, et/ou comportant un groupe absorbant dans l'UVA et/ou l'UVB et pouvant apporter après polymérisation, une certaine photoprotection contre le rayonnement ultraviolet, en particulier
- 5 solaire, par exemple les groupements benzylidène camphre et benzotriazole, substitués ou non, parmi lesquels le 2-(2'-hydroxy-5-methacryloxyéthylphényl)-2-H-benzotriazole, seul ou en mélange.
6. Composition selon la revendication 3, dans laquelle la dispersion aqueuse de
- 10 polyester est choisie parmi une dispersion aqueuse de polyester anionique, cationique, non ionique ou amphotère; de polyesteramides; d'alkydes c'est-à-dire de polyesters à chaîne grasse; de polyesters à groupement ionisables latéraux, tels que sulfonique ou carboxylique; de polyesters à groupements insaturés; seul ou en mélange.
- 15 7. Composition selon la revendication 3, se présentant sous forme d'une laque aérosol, d'un shampooing, d'une lotion de mise en plis, d'une lotion de coiffage ou d'une mousse de coiffage.
- 20 8. Composition selon la revendication 3, se présentant sous forme d'un produit destiné à la photoprotection des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2721206

N° d'enregistrement
nationalFA 500438
FR 9407479

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl. 6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	RESEARCH DISCLOSURE, vol.326, 1991, NEW YORK (USA) pages 390 - 391 DISCLOSED ANONYMOUSLY 'Hair Grooming Compositions' ---	1, 3-7	
A	US-A-4 300 580 (G. J. O'NEILL) * le document en entier * ---	1-8	
A	EP-A-0 478 284 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) * le document en entier * -----	1-8	
		A61K C09D C08L	
1	Date d'achèvement de la recherche 17 Mars 1995	Examinateur Sierra Gonzalez, M	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
EPO FORM 1500.01.12 (POUCI)			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			