



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2100759 C 2002/01/22

(11)(21) **2 100 759**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1992/11/20
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1993/05/27
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/01/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1993/07/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1992/001081
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1993/009757
(30) Priorité/Priority: 1991/11/21 (91/14353) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ A61K 7/11
(72) Inventeurs/Inventors:
Beitone, Régis, FR;
Sturla, Jean-Michel, FR
(73) Propriétaire/Owner:
L'OREAL, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : LAQUE AEROSOL CAPILLAIRE
(54) Title: AEROSOL HAIR SPRAY

(57) **Abrégé/Abstract:**

Composition cosmétique capillaire. Cette composition, sous forme d'une laque aérosol, contient: (a) au moins une résine filmogène synthétique soluble, (b) au moins un agent plastifiant en une proportion d'au moins 10 % en poids par rapport au poids de la résine, (c) de l'eau, (d) du diméthyléther en tant qu'agent propulseur.





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

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/11, 7/06		2100759	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/09757
				(43) Date de publication internationale: 27 mai 1993 (27.05.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/01081 (22) Date de dépôt international: 20 novembre 1992 (20.11.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/14353 21 novembre 1991 (21.11.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : STURLA, Jean-Mi- chel [FR/FR]; 60 bis, rue du Val-d'Or, F-92150 Suresnes (FR). BEITONE, Régis [FR/FR]; 65, rue Javelot, F- 75013 Paris (FR). (74) Mandataire: STALLA-BOURDILLON, Bernard; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).				(81) Etats désignés: AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: AEROSOL HAIR SPRAY (54) Titre: LAQUE AEROSOL CAPILLAIRE (57) Abstract Aerosol hair spray. Cosmetic hair composition in the form of an aerosol hair spray, containing (a) at least one soluble film-forming resin, (b) at least one plasticizing agent in a proportion of at least 10 % by weight compared with the weight of the resin, (c) water and (d) dimethylether as the propelling agent. (57) Abrégé Composition cosmétique capillaire. Cette composition, sous forme d'une laque aérosol, contient: (a) au moins une résine filmogène synthétique soluble, (b) au moins un agent plastifiant en une proportion d'au moins 10 % en poids par rapport au poids de la résine, (c) de l'eau, (d) du diméthyléther en tant qu'agent propulseur.				

LAQUE AÉROSOL CAPILLAIRE

La présente invention a pour objet une composition cosmétique aqueuse sous forme d'une laque aérosol pour la fixation de cheveux et plus particulièrement une laque aérosol présentant un pouvoir laquant élevé.

La plupart des laques aérosols jusqu'ici commercialisées sont essentiellement constituées d'un "jus" 10 comprenant une résine filmogène en solution alcoolique contenant éventuellement divers ingrédients cosmétiques tels que des agents plastifiants, des agents adoucissants, des parfums, des huiles, des lubrifiants, de la lanoline, des silicones, de filtres solaires ainsi que des colorants. Le "jus" est ensuite conditionné dans un récipient aérosol et mis sous pression à l'aide d'un gaz propulseur chlorofluorocarboné tel que les produits vendus sous la dénomination de "Fréons"*.

Pour des raisons écologiques, la tendance 20 actuelle consiste à remplacer systématiquement dans les récipients aérosols, le gaz propulseur chlorofluorocarboné par des propulseurs présentant moins de risque pour la couche d'ozone comme par exemple certains hydrocarbures tels que le propane, le n-butane, l'isobutane ou leurs mélanges en particulier des mélanges de propane-butane ou encore le diméthyléther ou un mélange de ces gaz propulseurs.

Pour d'autres raisons, on a par ailleurs cherché à remplacer totalement ou partiellement le solvant du 30 polymère filmogène par de l'eau. Les résultats n'ont pas

* Marque de commerce

été particulièrement convaincants dans la mesure où le pouvoir laquant n'était pas totalement satisfaisant.

Après d'importantes recherches, on vient maintenant de constater qu'il était possible d'obtenir des laques aérosols aqueuses pour cheveux présentant de bonnes propriétés cosmétiques, à savoir notamment un excellent pouvoir laquant.

On entend par "pouvoir laquant" l'aptitude de la laque à maintenir les cheveux dans la forme qu'on leur a
10 conférée.

Selon l'invention, ces résultats sont essentiellement obtenus par l'emploi de certains agents plastifiants et de certains polymères filmogènes ainsi que par l'emploi de diméthyléther en tant qu'agent propulseur.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique aqueuse sous forme d'une laque aérosol pour la fixation des cheveux contenant:

- a) au moins une résine filmogène synthétique,
- b) au moins un agent plastifiant en une
20 proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids de la résine filmogène,
- c) de l'eau dans laquelle ladite résine filmogène et ledit agent plastifiant sont à l'état soluble et homogène, et
- d) du diméthyléther en tant qu'agent
30 propulseur.

Selon l'invention, la résine filmogène est généralement présente en une proportion comprise entre 0,1 et 20% et de préférence entre 3 et 10% en poids par rapport
30 au poids total de la composition.

Elle doit être soluble dans l'eau ainsi que dans les mélanges eau-diméthyléther.

Parmi les résines filmogènes synthétiques utilisables selon l'invention, on peut en particulier citer:

- les terpolymères acétate de vinyle/tert-butylbenzoate de vinyl/acide crotonique décrits dans le brevet français 78.30596 (2.439.798),
- les copolymère N-octylacrylamide/méthacrylate de méthyle/méthacrylate d'hydroxypropyle/acide
10 acrylique/méthacrylate de ter-butylaminoéthyle vendu par la Société NATIONAL STARCH sous la dénomination de "AMPHOMER LV-71*",
- le copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle vendu par la Société BASF sous la dénomination de "LUVISKOL VA 64* Poudre",
- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/néodécanoate de vinyle vendu par la Société NATIONAL STARCH sous la dénomination de "RESINE 28-29-30*",
- le terpolymère acide acrylique/acrylate
20 d'éthyle/N-tert-butylacrylamide vendu par la Société BASF sous la dénomination de "ULTRAHOLD 8*",
- le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique (90/10) vendu par la Société BASF sous la dénomination de "LUVISET CA 66*",
- le copolymère vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthylamino éthyle vendu par la Société GAF sous la démonimation de "POLYMER ACP-1018*".

Selon une forme de réalisation particulière, les résines filmogènes synthétiques peuvent être utilisées sous
30 forme d'un mélange.

* Marques de commerce

Parmi les résines synthétiques énumérées ci-dessus, celles ayant conduit à des résultats particulièrement intéressants sont celles décrites dans le brevet français 78.30596 (2.439.798), le copolymère vinyl pyrrolidone/acétate de vinyle et le copolymère N-octylacrylamide/méthacrylate de méthyle/méthacrylate d'hydroxypropyle/acide acrylique/méthacrylate de tert-butylaminoéthyle.

10 Les copolymères ci-dessus comportant des motifs d'acide acrylique ou d'acide crotonique sont généralement utilisés sous leur forme, partiellement ou totalement, neutralisée à l'aide de soude ou de potasse ou encore à l'aide d'une alcanolamine telle que l'amino-2-méthyl-2-propanol-1 (AMP).

Le copolymère ayant conduit à des laques aérosols particulièrement satisfaisantes est le terpolymère acétate de vinyle/tert-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique (65/25/10) dont les fonctions acides sont neutralisées à l'aide d'une alcanolamine et notamment l'AMP.

20 L'agent plastifiant de la composition aérosol selon l'invention est de préférence présent en une proportion comprise entre 20 et 50% en poids par rapport au poids de la résine.

Tout comme la résine filmogène, l'agent plastifiant doit être soluble dans l'eau et dans les mélanges eau-diméthyléther. Par ailleurs, l'agent plastifiant doit être compatible avec la résine, c'est-à-dire qu'il doit pouvoir s'insérer moléculairement dans le film de résine sans excuder.

30 Parmi les agents plastifiants particulièrement préférés selon l'invention, on peut notamment citer:

- les éthers de glycol décrits dans l'ouvrage "Industrial Solvents Handbook - Noyes Data Corporation, 2ème Ed., 1977 - pp.346 et suivantes, comprenant les Carbitols* vendus par la Société UNION CARBIDE, les Cellosolves* vendus par la Société UNION CARBIDE et les Dowanols* vendus par la Société DOW CHEMICAL.

Parmi les Carbitols, on peut citer; le Carbitol* ou diéthylène glycol éthyléther, le méthylCarbitol* ou diéthylène glycol méthyléther, le butylCarbitol* ou
10 diéthylène glycol butyléther ou encore l'hexylCarbitol* ou diéthylèneglycol hexyléther.

Parmi les Cellosolves*, on peut citer: le Cellosolve* ou éthylène glycol éthyléther, le butyl-Cellosolve* ou éthylène glycol butyléther, ou encore l'hexylCellulosolve* ou éthylène-glycol hexyléther.

Parmi les Dowanols*, on peut citer: le Dowanol PM* ou propylène glycol méthyléther, le Dowanol DPM* ou dipropylène glycol méthyléther, le Dowanol TPM* ou tripropylène glycol méthyléther ou encore le Dowanol DM* ou
20 diéthylène glycol méthyléther.

- l'huile de ricin oxyéthylénée à 40 moles d'oxyde d'éthylène telle que celle vendue sous la dénomination MULGOFEN EL-719*" par la société RHONE POULENC.

- l'alcool benzylique,

- les citrates d'alkyle et leurs dérivés acétylés vendus sous les dénominations de "CITROFLEX*" par la Société MORFLEX et en particulier le citrate de triéthyle ("CITROFLEX-2*") et l'acétyl citrate de tributyle
30 ("CTROFLEX-A4*"),

- le 1,3-butylène glycol,

* Marques de commerce

- le carbonate de propylène,
- le diéthanolamide de l'acide laurique vendu sous la dénomination de "MONAMID 716*" par la Société MONA INDUSTRIES, et

leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent plastifiant est de préférence un Dowanol*, notamment le Dowanol PM*, le Dowanol DPM* et plus particulièrement le Dowanol TPM*.

10 Le solvant, à savoir l'eau, est généralement présent dans la composition aérosol en une proportion comprise entre 9,8 et 89,8% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 50 et 70%.

L'agent propulseur, à savoir le diméthyléther, est généralement présent en une proportion comprise entre 10 et 90% et de préférence entre 20 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Bien que l'invention ne soit pas limité à une teneur précise en diméthyléther, on préfère cependant selon l'invention que cette quantité soit telle qu'elle conduise à un mélange liquide homogène.

Selon l'invention, il est souhaitable que dans le récipient aérosol, la pression de vapeur dans la bombe aérosol soit comprise entre environ 2 et 5 bars à 20°C.

Les laques aérosols selon l'invention peuvent bien entendu contenir d'autres ingrédients conventionnels tels que des agents adoucissants, des parfums, des silicones, des filtres solaires, des colorants, des conservateurs, des agents anti-mousse, des vitamines ainsi

30 que des protéines.

* Marques de commerce

Le récipient aérosol dans lequel la composition est conditionnée est de type classique mais peut être éventuellement équipé d'une prise de gaz additionnelle en vue d'obtenir une pulvérisation de qualité plus fine.

On va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif, plusieurs exemples de laques aérosols selon l'invention.

EXEMPLE 1

10

On prépare une laque aérosol pour cheveux en conditionnant, dans un récipient aérosol approprié, 6 g du terpolymère acétate de vinyle/tert-butylbenzoate de vinyl/acide crotonique (65/25/10 en poids) selon le brevet français n°78.30596 (2.439.798), que l'on neutralise à 100% (d'après l'indice d'acide) par addition de l'amino-2-2 propanol-1 (AMP), 3 g de "DOWANOL TPM*" et la quantité suffisante d'eau pour compléter à 70 g.

20 On introduit ensuite selon les techniques conventionnelles, 30 g de diméthyléther et un procédé à la fixation de la valve et à la fermeture hermétique du récipient (pression 4,6 bars).

La valve peut être du type prise de gaz additionnelle en vue d'obtenir une pulvérisation de qualité plus fine.

Par application de la laque sur des cheveux naturels ou des cheveux sensibilisés, on constate qu'elle a un excellent pouvoir laquant et ne provoque aucun effet de poissage lors de l'application et après séchage.

* Marque de commerce

EXEMPLE 2:

Selon le même mode opératoire que décrit à l'exemple 1, on a préparé une laque aérosol pour cheveux ayant la composition suivante:

- | | | |
|----|--|-------|
| 10 | - Copolymère N-octyl acrylamide/
méthacrylate de méthyle/méthacrylate d'hydro-
xypropyle/acide acrylique/méthacrylate de
tert-butylaminoéthyle vendu sous la dénomi-
nation de "AMPHOMER LV-71*" par la Société
NATIONAL STARCH | 5 g |
| | - AMP qs pour neutralisation 100% | |
| | - "DOWANOL TPM*" | 1,5 g |
| | - Diméthyléther | 30 g |
| | - Eau qsp | 100g |

EXEMPLE 3:

20 Selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1, on a préparé une laque aérosol capillaire ayant la composition suivante:

- | | | |
|--|--|-------|
| | - Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de
vinyle (60/40) vendu sous la dénomination de
"LUVISKOL VA 64 Poudre*" par la Société BASF | 6 g |
| | - Alcool benzylique | 2 g |
| | - Diméthyléther | 30 g |
| | - Eau qsp | 100 g |

* Marques de commerce

EXEMPLE 4:

Selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1, on a préparé une laque aérosol capillaire munie d'une valve avec prise additionnelle de gaz ayant la composition suivante:

- Terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique néodécanoate de vinyle vendu sous la dénomination de "RESINE 28-29-30 Qualité E*" par la Société NATIONAL STARCH 5 g
- AMP qs pour neutralisation 100%
- Citrate de triéthyle 2,5 g
- Diméthyléther 30 g
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 5:

Selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1, on a préparé une laque aérosol ayant la composition suivante:

- Terpolymère acétate de vinyle/tert-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique (65/25/10) décrit dans le brevet n°78.30596 (2.439.798) 6 g
- AMP qs pour neutralisation 100%
- "Dowanol TPM* 1,8 g
- Diméthyléther 30 g
- Eau qsp 100g

* Marques de commerce

EXEMPLE 6:

Selon le même mode opératoire que celui décrit à l'Exemple 1, on a préparé une laque aérosol capillaire ayant la composition suivante:

	-	Terpolymère acétate de vinyle/tert-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique (65/25/10) décrit dans le brevet français n°78.30596 (2.0439.798)	3 g
10	-	"Dowanol DPM"	0,9 g
	-	Diméthyléther	35 g
	-	Parfum qs	
	-	Eau	qsp 100 g

* Marque de commerce

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique aqueuse sous forme d'une laque aérosol caractérisée par le fait qu'elle contient:

- a) au moins une résine filmogène synthétique,
- b) au moins un agent plastifiant en une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids de la résine,
- 10 c) de l'eau dans laquelle ladite résine filmogène et ledit agent plastifiant sont à l'état soluble et homogène, et
- d) du diméthyléther en tant qu'agent propulseur.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la résine filmogène synthétique est présente en une proportion comprise entre 0,1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la résine synthétique est choisie dans le groupe constitué par:

- les terpolymères acétate de vinyle/tert-butyl-benzoate de vinyle/acide crotonique,
- le copolymère N-octyl acrylamide/méthacrylate de méthyle/méthacrylate d'hydroxypropyle/acide acrylique/méthacrylate de tert-butylaminoéthyle,
- le copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle,

- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/néodécanoate de vinyle,
- le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tert-butylacrylamide,
- le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique,
- le polymère vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthylaminoéthyle et leurs mélanges.

10 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les polymères comportant des motifs d'acide acrylique ou d'acide crotonique sont neutralisés partiellement ou totalement à l'aide de soude, de potasse ou d'une alcanolamine.

 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la résine synthétique est le terpolymère acétate de vinyle/tert-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique (65/25/10) dont les fonctions acides sont neutralisées à
20 l'aide d'une alcanolamine.

 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'alcanolamine est l'amino-2 méthyl-2 propanol-1.

 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'agent plastifiant est présent en une proportion comprise entre 20 et 50% en poids par rapport au poids de la résine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l'agent plastifiant est choisi parmi:

- les éthers de glycol,
- l'huile de ricin oxyéthylénée à 40 moles d'oxyde d'éthylène,
- l'alcool benzylique,
- les citrates d'alkyle et leurs dérivés acétylés,
- 10 - le 1,3-butylène glycol,
- le carbonate de propylène,
- le diéthanolamide de l'acide laurique, et leurs mélanges.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'éther de glycol est le tripropylène glycol méthyléther.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que l'eau est présente en une proportion comprise entre 9,8 et 89,8%
20 en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le diméthyléther est présent en une proportion comprise entre 10 et 90% en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le diméthyléther est présent

en une proportion comprise entre 20 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent adoucissant, un parfum, une silicone, un filtre solaire, un colorant, un conservateur, un agent anti-mousse, une vitamine ou une protéine.