

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 951 084

②1 N° d'enregistrement national : **09 57136**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 31/185** (2006.01), **A 61 Q 19/00**, 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.10.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.04.11 Bulletin 11/15.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DE POILLY VALERIE.

⑦3 Titulaire(s) : *L'OREAL Société anonyme*.

⑦4 Mandataire(s) : *L'OREAL*.

⑤4 **GEL AQUEUX COSMETIQUE.**

⑤7 L'invention concerne une composition cosmétique
comprenant, dans un milieu aqueux, :

un actif acide parmi les α -hydroxyacides et les β -
hydroxyacides;

un homopolymère de l'acide acrylique au moins partiel-
lement neutralisé;

un polymère d'un monomère à groupement
sulfonique; et

un copolymère d'acide carboxylique insaturé oléfinique
et d'ester d'alkyle (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé;
et de 0 % à 15 % d'huile.

Application au soin et au maquillage des matières kéra-
tiniques de la peau.

FR 2 951 084 - A1



La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant un actif acide et un mélange de polymères gélifiants, ainsi qu'un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques.

- 5 Les actifs acides tels que l'acide salicylique, l'acide glycolique sont utilisés dans les compositions cosmétiques notamment pour leur efficacité pour traiter les signes du vieillissement de la peau, notamment les rides.

- 10 Parmi les galéniques disponibles, les gels aqueux sont intéressants pour leur texture fraîche, légère, facile à appliquer sur la peau.

- Il est par exemple connu de formuler un gel aqueux avec divers polymères gélifiants tels que des polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés comme décrit dans la demande EP-A-815828 ou bien encore tels que les copolymères réticulé à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C₁₀-C₃₀ comme décrit dans EP-A-901365.

- 20 Toutefois, l'introduction des actifs acides cités précédemment dans ces gels aqueux provoquent une chute de la viscosité et donc une fluidification importante du gel : la consistance recherchée n'est donc pas conservée.

- Le but de la présente invention est donc de disposer d'une composition cosmétique sous forme de gel aqueux comprenant un actif acide choisi parmi les α -hydroxyacides et les β -hydroxyacides présentant une texture crème non fluide.

- 25 L'inventeur a découvert qu'une telle composition peut être obtenue en associant l'actif acide avec un mélange comprenant un homopolymère d'un monomère à groupement sulfonique.

- 30 De façon plus précise, l'invention concerne une composition comprenant, dans un milieu aqueux, :
un actif acide parmi les α -hydroxyacides et les β -hydroxyacides ;
un homopolymère de l'acide acrylique au moins partiellement neutralisé ;
un polymère d'un monomère à groupement sulfonique ;et
35 un copolymère d'acide carboxylique insaturé oléfinique et d'ester d'alkyle (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé ;
et de 0 % à 15 % d'huile.

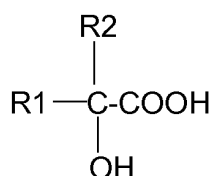
- 40 La composition selon l'invention présente une texture crème non grasse, non fluide, dont le mélange de gélifiants forme un réseau de gélification bien maintenu en présence de l'actif acide.

L'invention a également pour objet un procédé non thérapeutique de soin ou de maquillage des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition définie précédemment.

- 5 La composition selon l'invention comprend un actif acide choisi parmi les α -hydroxyacides et les β -hydroxyacides .

Les α -hydroxyacides utilisables dans la composition de l'invention sont des acides comportant au moins un groupe $-C(OH)-COOH$, notamment des mono-acides, des diacides
10 ou des triacides. Les céto-acides tels que la vitamine C sont exclus de cette définition.

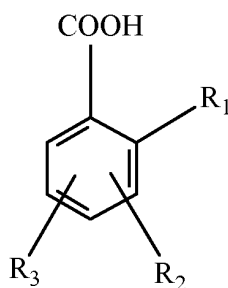
Ces α -hydroxyacides sont des composés de formule (I) :



15

dans laquelle R_1 et R_2 , indépendamment l'un de l'autre, peuvent être choisis parmi H, CH_3 , $CHOHCOOH$, CH_2COOH , $COOH$, $CH_2OH(CHOH)_x$ où x est un nombre entier allant de 1 à 6, C_6H_5 .

- 20 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les α -hydroxyacides utilisables dans la composition de l'invention sont choisis parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide malique, et leurs mélanges, ainsi que les extraits végétaux en contenant, notamment les extraits de fruits.
- 25 Comme β -hydroxy-acides utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, l'acide salicylique et ses dérivés, en particulier ses dérivés alcoylés, c'est-à-dire ses dérivés de formule (II) :



30

dans laquelle :

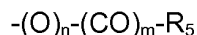
- R_1 représente un radical hydroxyle ou un ester de formule :



35

dans laquelle R_4 est un radical aliphatique, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 26 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, une fonction amine ou thiol éventuellement substituée par un radical alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,

- 5 - R_2 et R_3 indépendamment l'un de l'autre se trouvent en position 3, 4, 5 ou 6 sur le noyau benzénique et représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical:



- 10 dans lequel n et m , indépendamment l'un de l'autre, sont chacun un nombre entier égal à 0 ou 1 ; à la condition que R_2 et R_3 ne soient pas simultanément des atomes d'hydrogène ;

- 15 - R_5 représente un hydrogène, un radical aliphatique saturé comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclisé, un radical insaturé comprenant de 3 à 18 atomes de carbone, portant une à neuf doubles liaisons conjuguées ou non, les radicaux pouvant être substitués par au moins un substituant choisi parmi les atomes d'halogène (fluor, chlore, brome, iode), les radicaux trifluorométhyle, hydroxyle sous forme libre ou estérifiée par un acide comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou carboxyle libre ou estérifié par un alcool inférieur comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical aromatique comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

- 20 Les dérivés d'acide salicylique préférés de formule (II) sont ceux où R_1 représente un radical hydroxyle, R_2 représente un atome d'hydrogène, R_3 est en position 5 du noyau benzénique et R_5 représente un radical aliphatique saturé comprenant de 3 à 15 atomes de carbone.

- 25 Quand la composition contient un dérivé d'acide salicylique de formule (II), il peut s'agir en particulier des acides n-octanoyl-5-salicylique, n-décanoyl-5-salicylique, n-dodécanoyl-5-salicylique, n-octyl-5-salicylique, n-heptyloxy-5-salicylique, n-heptyloxy-4-salicylique, 5-tert-octylsalicylique, 3-tert-butyl-5-méthylsalicylique, 3-tert-butyl-6-méthylsalicylique, 3,5-diisopropylsalicylique, 5-butoxysalicylique, 5-octyloxysalicylique, propanoyl-5-salicylique, n-hexadécanoyl-5-salicylique, n-oléoyl-5-salicylique, benzoyl-5-salicylique, leurs sels monovalents et divalents et leurs mélanges. Il s'agit de préférence de l'acide n-octanoyl-5-salicylique (nom INCI : Capryloyl Salicylic acid).

- 35 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, quand la composition contient un β -hydroxyacide, celui-ci est de préférence l'acide salicylique.

- 40 L'actif acide peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 3 % en poids.

La composition selon l'invention contient un homopolymère d'acide acrylique au moins partiellement neutralisé.

- 45 Les homopolymères d'acide acrylique qui conviennent à l'invention sont présents dans la composition sous une forme non particulaire.

- 50 L'homopolymère utilisé selon l'invention est en particulier choisi parmi les polyacrylates de sodium et les polyacrylates de potassium. On utilise de préférence le polyacrylate de sodium.

L'homopolymère d'acide acrylique peut être avantageusement neutralisé à un taux allant de 5 à 80 %.

5 Comme polyacrylate de sodium utilisable selon l'invention, on peut utiliser ceux vendus sous les dénominations Cosmedia SP® ou Cosmedia SPL® par la société COGNIS, ou bien encore Luvigel® EM vendu par la société BASF

10 L'hopolymère d'acide acrylique au moins partiellement neutralisé peut être présent dans la composition selon l'invention, en une teneur allant de 0,05 à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 1 % en poids.

La composition selon l'invention contient un polymère de monomère à groupement sulfonique.

15 Les polymères comportant au moins un monomère à groupement sulfonique, utilisés dans la composition de l'invention, sont avantageusement hydrosolubles ou hydrodispersibles ou gonflables dans l'eau. Les polymères utilisés conformément à l'invention sont des homopolymères susceptibles d'être obtenus à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et à groupement sulfonique, pouvant être sous forme libre ou
20 partiellement ou totalement neutralisée.

De façon préférentielle, les polymères conformes à l'invention peuvent être neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniacque) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la
25 N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés. Ils sont généralement neutralisés. On entend dans la présente invention par « neutralisés », des polymères totalement ou pratiquement totalement neutralisés, c'est-à-dire neutralisés à au moins 90 %.

30 Les polymères utilisés dans la composition de l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

Ces polymères selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés.

35 Les monomères à groupement sulfonique du polymère utilisé dans la composition de l'invention sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido-(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques, les acides N-(C₁-C₂₂)alkyl-(méth)acrylamido-(C₁-C₂₂)-alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées, et leurs
40 mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les monomères à groupement sulfonique sont choisis parmi les acides (méth)acrylamido(C₁-C₂₂)alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées, et leurs mélanges.

Plus particulièrement, on utilise l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

Lorsque les polymères sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

On peut citer par exemple comme agents de réticulation, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate de d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétra-allyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, l'agent de réticulation est choisi parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation va en général de 0,01 à 10 % en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2 % en mole par rapport au polymère.

L'homopolymère de monomères à groupement sulfonique peut être réticulé avec un ou plusieurs agents de réticulation.

Ces homopolymères sont généralement réticulés et neutralisés, et ils peuvent être obtenus selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :

(a) on disperse ou on dissout le monomère tel que l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique sous forme libre dans une solution de tertio-butanol ou d'eau et de tertio-butanol ;

(b) on neutralise la solution ou la dispersion de monomère obtenue en (a) par une ou plusieurs bases minérales ou organiques, de préférence l'ammoniaque NH_3 , dans une quantité permettant d'obtenir un taux de neutralisation des fonctions acides sulfoniques du polymère allant de 90 à 100% ;

5

(c) on ajoute à la solution ou dispersion obtenue en (b), le ou les monomères réticulants ;

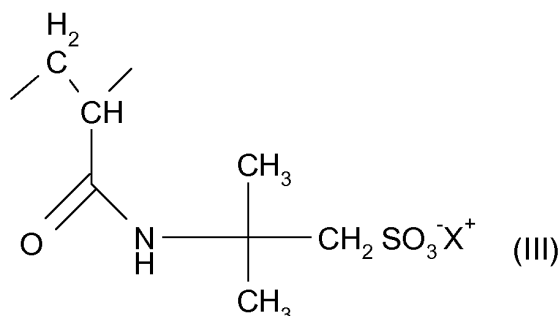
(d) on effectue une polymérisation radicalaire classique en la présence d'amorceurs de radicaux libres à une température allant de 10 à 150°C ; le polymère précipitant dans la solution ou la dispersion à base de tertio-butanol.

10

Les homopolymères d'AMPS préférés sont en général caractérisés par le fait qu'ils comprennent, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (III) suivante :

15



dans laquelle X^+ désigne un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium, au plus 10% mol des cations X^+ pouvant être des protons H^+ ;

b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux double-liaison oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

20

Les homopolymères selon l'invention plus particulièrement préférés comprennent de 98 à 99,5 % en poids de motifs de formule (II) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

25

Comme polymères de ce type, on peut citer notamment l'homopolymère réticulé et neutralisé d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, commercialisé par la société Clariant sous la dénomination commerciale « Hostacerin® AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldiméthyltauramide).

30

Copolymères acrylamide/AMPS

Selon un autre mode de réalisation, le polymère acrylique hydrophile est un copolymère anionique réticulé constitué de motifs dérivant de la réaction entre (i) l'acrylamide (monomère 1), (ii) l'acide 2-acrylamido 2-méthyl propane sulfonique (monomère 2, ci-

35

après dénommé par commodité AMPS) et (iii) au moins un composé à polyinsaturation oléfinique (monomère 3), constituant ici l'agent de réticulation.

5 Les copolymères anioniques réticulés utilisés dans le cadre de la présente invention sont des produits déjà connus en soi et leur préparation a été décrite notamment dans la demande de brevet EP-A-0 503 853, dont le contenu est par conséquent totalement inclus à titre de référence dans la présente description.

10 Les copolymères ci-dessus peuvent ainsi être obtenus classiquement selon la technique dite de polymérisation en émulsion à partir des trois différents comonomères rentrant dans leur constitution.

15 Les monomères à polyinsaturation oléfinique utilisés comme agents de réticulation pour la préparation des copolymères conformes à l'invention sont de préférence choisis dans le groupe constitué par le méthylène bis-acrylamide, l'allyle-sucrose et le pentaérythritol. Encore plus préférentiellement, on fait appel au méthylène bis-acrylamide.

20 De préférence, cedit composé à polyinsaturation oléfinique est présent dans le copolymère à une concentration comprise entre 0,06 et 1 millimole par mole de l'ensemble des motifs monomères.

25 Le rapport, exprimé en moles %, entre l'acrylamide et l'AMPS est préférentiellement compris entre 85/15 et 15/85, avantageusement entre 70/30 et 30/70, encore plus préférentiellement entre 65/35 et 35/65, et plus particulièrement encore entre 60/40 et 40/60. En outre, l'AMPS est généralement au moins partiellement neutralisé sous la forme d'un sel, par exemple par de la soude, par de la potasse, ou par une amine à faible poids moléculaire telle que la triéthanolamine, ou leurs mélanges.

30 Un copolymère réticulé particulièrement préféré dans le cadre de la mise en oeuvre de la présente invention correspond à celui tel que préparé à l'exemple 1 de la demande de brevet EP-A- 0 503 853 précitée, et qui se présente alors sous la forme d'une émulsion inverse eau-dans-huile. Plus précisément, ce copolymère est constitué de 60% en moles d'acrylamide et de 40% en moles de sel de sodium d'AMPS, et il est réticulé par du méthylène bis-acrylamide à raison de 0,22 millimole par mole du mélange total de monomères. L'émulsion inverse finale eau-dans-huile contient, quant à elle, et de préférence, environ 40% en poids de copolymère réticulé tel que défini ci-avant et de l'ordre de 4% en poids d'un alcool gras éthoxylé ayant un HLB d'environ 12,5.

40 On utilise plus particulièrement selon l'invention comme copolymère réticulé les produits vendus sous les noms Sepigel 305 (nom C.T.F.A. : polyacrylamide/C13-14 isoparafin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom C.T.F.A. : acrylamide / sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer / isohexadecane / polysorbate 80) vendus par la société Seppic.

Le polymère de monomère à groupement sulfonique peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matière active allant par exemple de 0,05 à 5 % en poids, de préférence allant de 0,1 à 5 % en poids, préférentiellement allant de 0,05 à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

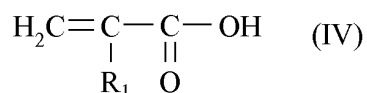
5

La composition selon l'invention comprend également un copolymère d'acide carboxylique insaturé et de carboxylate insaturé d'alkyle en C₁₀₋₃₀.

Un tel copolymère comporte au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyle (C_{10-C₃₀}) d'acide carboxylique insaturé.

10

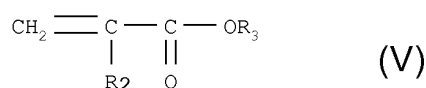
De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (IV) suivante :



15

dans laquelle, R₁ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique,

et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C_{10-C₃₀}) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (V) suivante :



20

dans laquelle, R₂ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH₃ (motifs méthacrylates), R₃ désignant un radical alkyle en C_{10-C₃₀}, et de préférence en C_{12-C₂₂}.

On peut mentionner en particulier les co-polymères d'acides carboxyliques insaturés et de carboxylates insaturés en C_{10-C₃₀}.

25

Des esters d'alkyles (C_{10-C₃₀}) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

30

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

(i) essentiellement de l'acide acrylique,

35

(ii) un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle R_2 désigne H ou CH_3 , R_3 désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

(iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

5 Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60 % en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40 % en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0 à 6 % en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96 % en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4 % en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6 % en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

10 Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

20 Le copolymère d'acide carboxylique insaturé et de carboxylate insaturé d'alkyle en C_{10-30} peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matière active allant par exemple de 0,05 à 5 % en poids, de préférence allant de 0,1 à 5 % en poids, préférentiellement allant de 0,05 à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 La composition selon l'invention peut comprendre, en outre, un polymère d'acrylate de glycéryle.

30 De préférence, le polymère d'acrylate de glycéryle est choisi parmi les copolymères d'acrylate de glycéryle et d'acide acrylique. De tels copolymères sont notamment vendus sous les dénominations « LUBRAJEL® MS », « LUBRAJEL® CG », « LUBRAJEL® DV », « LUBRAJEL® NP », « LUBRAJEL® L OIL », « LUBRAJEL® Oil BG », « LUBRAJEL® PF », « LUBRAJEL® TW », « LUBRAJEL® WA » par la société Guardian Laboratories. On utilise de préférence le « LUBRAJEL® MS ».

35 Le polymère d'acrylate de glycéryle peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 3 % en poids, et préférentiellement allant de 0,1 à 3 % en poids.

40 La composition selon l'invention comprend une phase aqueuse.

La composition peut comprendre de l'eau en une teneur allant de 60% à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 65 % à 90 % en poids, et préférentiellement allant de 70 % à 85 % en poids.

- 5 L'eau peut être une eau florale telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.

- La composition peut comprendre en outre un polyol miscible à l'eau à la température ambiante (25 °C) notamment choisi parmi les polyols ayant notamment de 2 à 20 atomes de carbones, de préférence ayant de 2 à 10 atomes de carbone, et préférentiellement ayant de 2 à 6 atomes de carbones, tels que la glycérine, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol ;
10 les éthers de glycol (ayant notamment de 3 à 16 atomes de carbone) tels que les alkyl(C₁-C₄)éther de mono, di- ou tripropylène glycol, les alkyl(C₁-C₄)éthers de mono, di-
15 ou triéthylène glycol ;
et leurs mélanges.

- La composition selon l'invention peut comprendre un polyol miscible à l'eau à la température ambiante en une teneur allant de 1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 3 % à 15 % en poids.
20

- En outre, la composition selon l'invention peut comprendre un monoalcool ayant de 2 à 6 atomes de carbone tel que l'éthanol, l'isopropanol, notamment en une teneur allant de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 7 % en poids.
25

Avantageusement, la composition selon l'invention est transparente.

- Par " composition transparente ", on entend selon l'invention, une composition laissant passer la lumière sans provoquer de déviation par réfraction ou réflexion. La transparence de la composition peut être mesurée à l'aide d'un Turbidimètre. Le Turbidimètre portatif
30 Modèle 2100P® de la Société HACH peut par exemple être utilisé pour les mesures des gammes de transparence de la composition. La composition est considérée comme étant transparente lorsque la valeur mesurée de turbidité est comprise entre 0 et 250 NTU et elle est considérée comme translucide pour une valeur de turbidité allant de 250 à 1000
35 NTU.

La composition selon l'invention peut comprendre de 0 % à 15 % en poids d'huile, par rapport au poids total de la composition.

- 40 L'huile peut être une huile volatile, notamment choisie parmi les huiles volatiles siliconées, les huiles volatiles non siliconées.

Par huile volatile, on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, en moins d'une heure, ayant notamment une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

5

Comme huile volatile utilisable dans l'invention, on peut utiliser les huiles volatiles non siliconées, notamment les isoparaffines en C_8-C_{16} comme l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'ISOPAR, de PERMETHYL et notamment l'isododécane (PERMETHYL 99 A).

10

Comme huile siliconée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. En particulier, on peut citer l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

15

L'huile peut également être une huile non volatile.

20

On entend par huile non volatile une huile susceptible de rester sur la peau à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique au moins une heure et ayant notamment une pression de vapeur à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique, non nulle, inférieure à 0,01 mm de Hg (1,33 Pa).

25

Comme huile non volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :

30

- les huiles non volatile non siliconées, notamment hydrocarbonées, telles que l'huile de paraffine (ou vaseline), le squalane, le polyisobutylène hydrogéné (huile de Parléam), le perhydrosqualène, l'huile de vison, de tortue, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est-à-dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule $RCOOR'$ dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, en particulier les esters en $C_{12}-C_{36}$, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de di(2-éthyl hexyle), le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les acides gras supérieurs, notamment en $C_{14}-C_{22}$, tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéa-

35

40

rique ; les alcools gras supérieurs, notamment en C₁₆- C₂₂, tels que le céтанol, l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linoléique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; et leurs mélanges.

- 5 - les huiles siliconées non volatiles telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyl-
10 diphényl trisiloxanes ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène) ; les silicones aminées ; les silicones à groupement hydroxyles ; les silicones fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène
15 sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges

La composition peut comprendre des charges en une teneur inférieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, notamment en une teneur allant de 0,1 à 4 % en poids. Selon un mode de réalisation selon l'invention, la composition est exem-
20 pte de charges (teneur nulle).

Par "charge", on entend toute particule incolore choisie parmi les charges minérales ou organiques, lamellaires, sphériques ou oblongues, chimiquement inerte dans la composition.

25 On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, la laponite, les poudres de polyamide comme le Nylon®, les poudres de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile telles que l'Expancel® (Nobel Industrie), les particules de polymère acrylique, notamment de copolymère d'acide acrylique comme le Polytrap® (Dow Corning), les poudres de polyuréthane, les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le dicalcium phosphate, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice
35 creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, et leurs mélanges.

40 La composition comprend avantageusement un actif cosmétique ou dermatologique hydrophile. L'actif hydrophile peut être n'importe quelle molécule hydrosoluble ayant une

activité cosmétique ou dermatologique et ayant une solubilité dans l'eau d'au moins 0,25 % en poids à température ambiante (25°C).

Les actifs hydrophiles peuvent être notamment choisis parmi les actifs dermorelaxants, les agents stimulant la synthèse des fibres de la matrice extra-cellulaire dermique ou épidermique ou des fibres localisées au niveau de la jonction dermo-épidermique et/ou empêchant leur dégradation, les agents anti-glycation, les actifs lipolytiques ou inhibant la lipogénèse, les agents anti-irritants, et leurs mélanges. De tels actifs hydrophiles sont décrits par exemples dans la demande FR-A-2877221.

10

On peut également citer à titre d'exemple :

- les agents anti-radicaux libres et/ou détoxifiants tels que l'acide ascorbique et les dérivés de celui-ci comme l'ascorbylphosphate de magnésium, les dérivés de la cystéine comme par exemple la N-acétylcystéine, les protéines et les enzymes, par exemple la superoxyde dismutase (SOD), les peroxydases telles que la lactoperoxydase et la lactoferrine, la catalase, les protéases telles que la subtilisine et la papaïne, les lipases, l'uricase, les peptides et leurs dérivés, l'ubiquinone et le cytochrome C,
- les agents kératolytiques tels que les alpha-hydroxyacides, les bêta-hydroxyacides et les alpha-cétoacides comme l'acide salicylique et ses dérivés, ou encore l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)pipérazine-1-éthanesulfonique, ;
- les accélérateurs de bronzage tels que les dérivés de tyrosine,
- les actifs dépigmentants tels que l'acide kojique, l'arbutine et les dérivés de ceux-ci,
- les actifs autobronzants tels que la dihydroxyacétone et les indoles,
- les liporégulateurs tels que la caféine et la théophylline,
- les agents hydratants tels que le sorbitol, le xylitol, l'urée, le 2-hydroxyéthyl urée et l'ADN végétal,
- les agents antipelliculaires tels que la piroctone olamine et les dérivés de pyridine thione,
- les agents antiélastases comme l'acide {2-[acétyl-(3-trifluorométhyl-phényl)-amino]-3-méthyl-butrylamino} acétique (composé décrit dans la demande WO 01/94381) ;
- les agents dermorelaxants tels que l'adénosine ;
- et leurs mélanges.

Le ou les actif(s) hydrophile(s) peu(ven)t être présent(s) dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence allant de 0,01 % à 5 % en poids, et préférentiellement allant de 0,05 % à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre également les adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, tels que les conservateurs, les antioxydants,

les parfums, les pigments, les filtres UV, les absorbeurs d'odeur et les matières colorantes. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter aux compositions selon l'invention, ainsi que leur concentration, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.
- 10 La composition selon l'invention se présente sous la forme d'un gel aqueux.
- Avantageusement, la composition selon l'invention peut avoir une viscosité, mesurée à 25 °C, à une vitesse de cisaillement de 200 min^{-1} (200 tours par minute, soit une fréquence de 50 Hz), allant de 0,9 à 9,5 Pa.s (9 à 95 poises), et de préférence allant de 0,9 à 5 Pa.s
- 15 (9 à 50 poises). La viscosité est mesurée à 25 °C avec un viscosimètre RHEOMAT 180 de chez METTLER équipé d'un mobile n°3, la mesure étant effectuée après 10 minutes de rotation du mobile (temps au bout duquel on observe une stabilisation de la viscosité et de la vitesse de rotation du mobile), à un cisaillement de 200 min^{-1} .
- 20 La composition peut être une composition de soin, notamment être un produit de soin de la peau tels qu'une base de soin pour la peau, un gel de soin (soin de jour, de nuit, anti-rides), une base de maquillage ; une composition de soin pour les lèvres (baume à lèvres) ; une composition de protection solaire ou autobronzante.
- 25 La composition peut également être une composition de maquillage, notamment de maquillage de la peau, comme un fond de teint, un fard à joue, un fard à paupière, un produit anti-cernes, un produit de maquillage du corps.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention .

30

Exemple 1 :

On a préparé une composition de soin du visage hydratant contenant les ingrédients suivants (pourcentages pondéraux) :

35

PHASE A1

Eau	qsp	100 %
Glycérine		7 %
Acide salicylique		1,5%
Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique		0.2 %

PHASE A2

Polyacrylate de sodium non réticulé (COSMEDIA SP de chez COGNIS)		0,45 %
--	--	--------

PHASE A3

Condensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène (128 OE/54 OP/128 OE) (SYNPERONIC PE/F 108 de chez Croda)		0,5 %
--	--	-------

PHASE A4

Eau		2 %
Hydroxyde de sodium		1,3 %

PHASE A5

Acide glycolique		1,47 %
------------------	--	--------

PHASE B

Acide poly acrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé (Hostacerin AMPS de chez Clariant)		1,5%
Polydimethylsiloxane 10 cst		3 %
Phenyl trimethylsiloxyl trisiloxane (DOW CORNING 556 COSMETIC GRADE FLUID de chez Dow Corning)		2 %
Copolymère acide acrylique/méthacrylate de stéaryle (Carbopol 1382 de chez NOVEON)		0,5 %

PHASE C

Eau		5 %
-----	--	-----

PHASE D

Copolymère di-méthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle (POLYTRAP 6603 ADSORBER de chez AMCOL)		1 %
Perlite 25 µm		1 %
Microsphères de silice (SB700 de chez Myoshi Kasei)		1 %

PHASE E

Copolymère acide acrylique/acrylate de glycérine (LUBRAJEL PF de chez United Guardian)		3 %
--	--	-----

PHASE F

Ethanol		7 %
---------	--	-----

PHASE F1

N-lauroylsarcosinate d'isopropyle		2,5 %
-----------------------------------	--	-------

Acide n-octanoyl-5-salicylique 0,3 %

PHASE G

copolymère acrylamide/acrylamido 2-méthyl propane sulfonate
de sodium en émulsion inverse à 40% dans isoparaffine/eau

5 (Sepigel 305 de chez Seppic) 0,7 %

Mode opératoire : On chauffe à 70°C la phase A1. Sous agitation, on ajoute les phases A2 à A5, puis on ajoute la phase B. En maintenant à la température de 40 °C, on ajoute la phases C à I jusqu'à obtention d'un gel crème.

10

La viscosité de la composition à 25 °C est égale à 10,6 Poise (1,06 Pa.s)

La viscosité est mesurée à 25 °C avec un viscosimètre RHEOMAT 180 de chez METTLER équipé d'un mobile n°3, la mesure étant effectuée après 10 minutes de rotation du mobile (temps au bout duquel on observe une stabilisation de la viscosité et de la vitesse de rotation du mobile), à un cisaillement de 200 min⁻¹.

15

La composition appliquée sur la peau du visage , s'étale facilement, a une texture crème agréable.

20

Exemple 2 (comparatif) :

On a préparé un composition 2 (hors invention) similaire à celle de l'exemple 1 mais ne contenant pas de polyacrylate de sodium non réticulé (compensé par 0,45 % d'eau ajoutée).

25

Cette composition 2 a une viscosité mesurée à 25 °C égale à 6,5 Poise (0,65 PA.s).

Ainsi, la présence du polayacrylate de sodium non réticulé permet d'obtenir un gel aqueux présentant une texture crème et non pas une texture liquide.

30

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu aqueux, :
un actif acide parmi les α -hydroxyacides et les β -hydroxyacides ;
5 un homopolymère de l'acide acrylique au moins partiellement neutralisé ;
un polymère d'un monomère à groupement sulfonique ;et
un copolymère d'acide carboxylique insaturé oléfinique et d'ester d'alkyle (C_{10} - C_{30}) d'acide carboxylique insaturé ;
et de 0 % à 15 % d'huile.
- 10 2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'actif acide est choisi parmi l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide gluconique, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide n-octanoyl-5-salicylique, l'acide salicylique.
- 15 3. Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'actif acide est présent en une teneur allant de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 3 % en poids.
- 20 4. Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'homopolymère de l'acide acrylique est le polyacrylate de sodium.
5. Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'homopolymère de l'acide acrylique au moins partiellement neutralisé est présent en une teneur allant de 0,05 à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 1 % en poids.
- 25 6. Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkylsulfoniques, les acides N-(C_1 - C_{22})alkyl-(méth)acrylamido(C_1 - C_{22})alkyl-sulfoniques, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées, et leurs mélanges.
- 30 7. Composition selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère à groupement sulfonique est l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.
- 35 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère d'un monomère à groupement sulfonique est un homopolymère réticulé et neutralisé d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.
- 40 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère de monomère à groupement sulfonique est présent en une teneur en matière active allant de 0,05 à 5 % en poids, de préférence allant de 0,1 à 5 % en

poids, préférentiellement allant de 0,05 à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un polymère d'acrylate de glycéryle.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend de l'eau en une teneur allant de 60% à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 65 % à 90 % en poids, et préférentiellement allant de 70 % à 85 % en poids.

15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un polyol choisi parmi la glycérine, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un monoalcool ayant de 2 à 6 atomes de carbone en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

20 14. Procédé non thérapeutique de soin ou de maquillage des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 729691
FR 0957136

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2007/134265 A1 (TAKADA KEIKO [JP] ET AL) 14 juin 2007 (2007-06-14) * exemple 8 *	1-14	A61K31/185 A61Q19/00 A61Q1/00
A	DE 10 2007 059703 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 4 septembre 2008 (2008-09-04) * alinéa [0037]; exemples *	1-14	
A	WO 03/026583 A2 (LAVIPHARM LAB INC [US]) 3 avril 2003 (2003-04-03) * exemple 2 *	1-14	
A	DE 10 2008 025089 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5 mars 2009 (2009-03-05) * exemples *	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 mai 2010		Miller, Bernhard	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0957136 FA 729691**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-05-2010**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007134265 A1	14-06-2007	CN 1921823 A	28-02-2007
		EP 1514537 A2	16-03-2005
		WO 2004075621 A2	10-09-2004
		KR 20070006772 A	11-01-2007
		US 2009136540 A1	28-05-2009

DE 102007059703 A1	04-09-2008	EP 2144597 A1	20-01-2010
		WO 2008104215 A1	04-09-2008

WO 03026583 A2	03-04-2003	AU 2002334698 A1	07-04-2003

DE 102008025089 A1	05-03-2009	AUCUN	
