

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
09 janvier 2020 (09.01.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/008119 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/06 (2006.01) A61Q 19/10 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/000108

(22) Date de dépôt international :

01 juillet 2019 (01.07.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

18 56239 06 juillet 2018 (06.07.2018) FR

(71) Déposant : COATEX [FR/FR] ; 35 rue Ampère, 69730 Genay (FR).

(72) Inventeur : CHAMPAGNE, Clémentine ; 46 rue de Margnolles, 69300 Caluire-et-Cuire (FR).

(74) Mandataire : BALMEFREZOL, Ludovic ; Coatex, 35 rue Ampère, 69730 Genay (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: COSMETIC CLEANSING FORMULATION

(54) Titre : FORMULATION COSMÉTIQUE LAVANTE

(57) Abstract: The present invention relates to a water-rinsable, aqueous cleansing formulation comprising a cosmetic oily component. The formulation according to the invention foams and remains stable despite the presence of a cosmetic oily component, even when the oily component is present in potentially substantial amounts.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une formulation aqueuse lavante, rinçable à l'eau, comprenant un composant huileux cosmétique. La formulation selon l'invention mousse et reste stable malgré la présence d'un composant huileux cosmétique, y compris lorsque le composant huileux est présent en des quantités pouvant être importantes.



WO 2020/008119 A1

FORMULATION COSMÉTIQUE LAVANTE

DESCRIPTION

La présente invention concerne une formulation aqueuse lavante, rinçable à l'eau, comprenant un composant huileux cosmétique. La formulation selon l'invention mousse et reste stable malgré la présence d'un composant huileux cosmétique, y compris lorsque
5 le composant huileux est présent en des quantités pouvant être importantes.

La présente invention a trait au domaine des formulations lavantes, plus particulièrement des compositions de type gel douche, crème de douche pour la peau, de type shampoing pour les cheveux. Ces formulations sont des formulations cosmétiques ou dermatologiques.
10 Ces formulations sont destinées à laver la peau ou les cheveux du corps humain. Ces formulations sont ensuite destinées à être rincées à l'eau.

Classiquement, une formulation lavante comprend de l'eau et des agents tensioactifs permettant à la formulation de mousser et de laver.

À cela peuvent s'ajouter divers autres ingrédients tels que des agents de texture qui donnent
15 la consistance de gel, des boosters de mousse qui la rendent plus ou moins abondante et persistante, des agents de chélation qui agissent en séquestrant du calcaire, des actifs hydratants et humectants qui peuvent préserver l'hydratation de la peau, des colorants pour donner à la formulation une couleur attractive, du parfum, des extraits végétaux et le plus souvent des conservateurs pour préserver la formulation des proliférations bactériennes. Il
20 est également connu d'ajouter un composant huileux tel qu'une huile cosmétique, souvent une huile végétale pour, par exemple, nourrir, hydrater la peau et éviter le dessèchement de la peau après lavage.

Cependant, ajouter une quantité significative, correspondant à au moins plusieurs pourcentages en poids, d'un composant huileux est toujours un défi pour le formateur.
25 En effet, non seulement le composant huileux cosmétique va venir perturber la capacité moussante de la formulation lavante mais encore lorsque la distribution des gouttelettes est large, les gouttelettes du composant huileux les plus petites vont migrer vers les plus grosses entraînant une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes, phénomène connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald. Un tel phénomène vient déstabiliser la
30 formulation lavante : la phase huileuse venant se séparer de la phase aqueuse. Ainsi, le composant huileux ne se trouve plus sous forme dispersée dans la phase aqueuse. Ce phénomène est irréversible.

Le document WO 2017-187123 décrit des compositions de shampoing ou de gel douche qui comprennent des agents insolubles tels que des agents exfoliants, des agents

d'encapsulation ou des huiles. Le document FR 3057461 divulgue des compositions cosmétiques ou dermatologiques sous forme de nano-émulsions de type huile-dans-eau. Ces compositions sont formulées à partir d'un polymère d'inuline modifié hydrophobe.

Le document WO 2006-063730 décrit la fabrication d'une émulsion de silicone stable et à granulométrie élevée associant une combinaison d'organo-polysiloxanes, d'émulsifiants et d'eau. Le document EP 1704852 décrit des compositions topiques moussantes qui sont sous forme d'émulsion huile-dans-eau. Ces compositions comprennent une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse comprenant un système émulsifiant et un système moussant contenant un agent tensioactif non-ionique d'alkylpolyglucosides et un agent tensioactif amphotère. Le document WO 2006-081892 divulgue une émulsion huile-dans-eau comprenant des alcoxysilanes fonctionnels ou des organoalcoxysiloxanes, combinés à un émulsifiant et de l'eau. Cette émulsion peut être utilisée pour rendre hydrophobe des matériaux de construction minéraux poreux.

L'invention propose des formulations lavantes qui sont stables et ont une bonne capacité moussante et qui comprennent un composant huileux cosmétique en des teneurs pouvant être importantes.

L'invention a pour objet une formulation aqueuse lavante, rinçable à l'eau, comprenant :

- a) au moins un copolymère anionique A choisi parmi un copolymère ASE, un copolymère HASE et leurs combinaisons ;
- b) 1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la formulation, d'au moins un composant huileux cosmétique B sous la forme de gouttelettes dispersées dans la phase aqueuse présentant une polydispersité, $(D_{90} \% - D_{10} \%) / D_{50} \%$, inférieure à 1,7 ;
- c) au moins un agent tensioactif C.

La formulation aqueuse lavante est destinée à laver au moins la peau, les phanères ou les cheveux d'un mammifère, en particulier d'un être humain. Elle est ensuite destinée à être éliminée de la surface de la peau, des phanères ou des cheveux par simple rinçage à l'eau.

La formulation aqueuse lavante est avantageusement un gel douche ou un shampoing.

Dans la formulation selon l'invention, le composant huileux cosmétique B est dispersé sous forme de gouttelettes dans la phase aqueuse.

Selon l'invention, les gouttelettes du composant huileux cosmétique B ont une distribution homogène, limitant ainsi le risque de déstabilisation par mûrissement d'Ostwald. En particulier, la polydispersité des gouttelettes du composant huileux B est inférieure à 1,6, avantageusement inférieure à 1,5.

Ainsi, la formulation selon l'invention est stable. De manière surprenante, elle conserve également un bon pouvoir moussant quelle que soit la nature du composant huileux cosmétique B, en particulier de l'huile végétale, introduit. Par pouvoir moussant, on entend, au sens de la présente invention, la capacité pour une formulation lavante de générer une mousse stable. On évalue ainsi non seulement le volume de mousse généré mais également la stabilité de la mousse formée.

Les gouttelettes du composant huileux cosmétique B ont avantageusement un D50 % inférieur à 50 μm , plus avantageusement inférieur à 30 μm , encore plus avantageusement inférieur à 10 μm .

Les gouttelettes du composant huileux cosmétique B ont avantageusement un D50 % supérieur à 0,1 μm , plus avantageusement supérieur à 0,25 μm ou à 0,5 μm , encore plus avantageusement supérieur à 1 μm .

En particulier, les gouttelettes du composant huileux cosmétique B ont un D50 % allant de 0,1 à 50 μm , avantageusement de 0,25 à 30 μm ou de 0,5 à 30 μm , plus avantageusement de 1 à 10 μm .

Dans la formulation selon l'invention, le copolymère anionique A se trouve avantageusement, au moins en partie, à l'interface des gouttelettes du composant huileux cosmétique B.

Bien qu'elle puisse comprendre des quantités importantes de composant huileux cosmétique B, la formulation selon l'invention est stable et a un pouvoir moussant efficace pour une utilisation en tant que formulation lavante, en particulier en tant que gel douche ou en tant que shampoing.

Le pH de la formulation selon l'invention va avantageusement de 5 à 12, plus avantageusement de 5 à 8, encore plus avantageusement de 5 à 7, encore plus avantageusement de 5,5 à 7, encore plus avantageusement de 5,5 à 6,7.

La formulation selon l'invention est susceptible d'être obtenue par une méthode comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'une émulsion huile-dans-eau comprenant en poids, par rapport au poids de l'émulsion huile-dans-eau :

- 0,5 à 4% d'au moins un copolymère anionique A choisi parmi un copolymère ASE, un copolymère HASE et leurs combinaisons,
- 20 à 70% d'au moins un composant huileux cosmétique B,
- q.s.p 100% d'eau,

par addition, sous agitation, d'au moins un composant huileux cosmétique B à une phase aqueuse (SA), ayant un pH supérieur ou égal à 6,5, comprenant le polymère anionique A et de l'eau et

- b) mélange de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a) avec une composition aqueuse comprenant au moins un agent tensioactif C.

Cette méthode, en particulier les étapes a) et b), est telle que décrite par la suite pour la méthode selon l'invention.

Avant de décrire cette méthode, nous allons d'abord décrire les différents ingrédients de la formulation aqueuse lavante selon l'invention.

10 Copolymère anionique A

La formulation selon l'invention comprend au moins un copolymère anionique A choisi parmi un copolymère ASE, un copolymère HASE et leurs combinaisons. Ce copolymère anionique A permet de contrôler, notamment de réduire la polydispersité des gouttelettes de composant huileux cosmétique B dans la phase aqueuse.

15 On entend par ASE, émulsion alcali-soluble, un copolymère carboxylé à base :

- (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique
- 20 - et (a2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide carboxylique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable.

On entend par HASE, émulsion alcali-soluble modifiée hydrophobiquement, un copolymère carboxylé à base :

- (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique,
- 25 - (a2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide carboxylique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et
- 30 - (a3) d'au moins un monomère hydrophobe associatif.

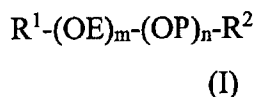
Selon l'invention, le copolymère anionique A préféré est choisi parmi :

- un copolymère ASE préparé par réaction de polymérisation :

- (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique ;
- 5 ○ (a2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide carboxylique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable ;
- (a4) éventuellement, d'au moins un monomère comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et une fonction acide sulfonique ou acide phosphorique ;
- 10 ○ (a5) éventuellement, d'au moins un monomère choisi parmi un hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)acrylate, un hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)méthacrylate et leurs combinaisons ;
- (a6) éventuellement, d'au moins un monomère réticulant ou d'au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques ;
- 15 • un copolymère HASE préparé par réaction de polymérisation :
 - (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique ;
 - 20 ○ (a2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide carboxylique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable ; et
 - (a3) d'au moins un monomère hydrophobe associatif ;
 - (a4) éventuellement, d'au moins un monomère comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et une fonction acide sulfonique ou acide phosphorique ;
 - 25 ○ (a5) éventuellement, d'au moins un monomère choisi parmi un hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)acrylate, un hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)méthacrylate et leurs combinaisons ;
 - (a6) éventuellement, d'au moins un monomère réticulant ou d'au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques ;
 - 30 • et leurs combinaisons.

Avantageusement, au moins une, plus avantageusement plusieurs ou toutes, des conditions suivantes sont respectées :

- 5 - le monomère anionique (a1) est choisi indépendamment parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, un sel d'acide maléique, un sel d'anhydride maléique, un sel d'acide itaconique, un sel d'acide crotonique et leurs combinaisons, bien plus préférentiellement l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ;
- 10 - le monomère (a2) est choisi indépendamment parmi un ester d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, de préférence un ester de l'acide acrylique ou un ester de l'acide méthacrylique, de préférence choisi parmi acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de propyle, acrylate de butyle, acrylate d'éthylhexyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de propyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate d'éthylhexyle et leurs combinaisons ;
- 15 - le monomère (a3) est un composé de formule (I) :



dans laquelle :

- 20 ○ m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, m ou n est différent de 0,
- OE représente indépendamment un groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,
- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$,
- 25 ○ R^1 représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement acrylate ou un groupement méthacrylate et
- 30 ○ R^2 représente un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement phényl, un groupement polyphényl, de préférence un groupement $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, ou un groupement comprenant 2 à 5 phényles ou un groupement tristyrylphényl ou un groupement pentastyrylcumylphényl ;
- le monomère (a4) est un composé choisi indépendamment parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide éthoxyméthacrylate

sulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate hydroxyéthyl-acrylate phosphaté, hydroxypropyl-acrylate phosphaté, hydroxyéthylhexyl-acrylate phosphaté, hydroxyéthyl-méthacrylate phosphaté, hydroxypropyl-méthacrylate phosphaté, hydroxyéthylhexyl-méthacrylate phosphaté, leurs sels et leurs combinaisons ;

- le monomère (a5) est un composé choisi indépendamment parmi hydroxyéthyl-acrylate, hydroxypropyl-acrylate, hydroxyéthylhexyl-acrylate, hydroxyéthyl-méthacrylate, hydroxypropyl-méthacrylate, hydroxyéthylhexyl-méthacrylate.

- 10 Les copolymères anioniques ASE préférés sont préparés par réaction de polymérisation :
- (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique, de préférence le monomère anionique est choisi indépendamment
- 15 parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, un sel d'acide maléique, un sel d'anhydride maléique, un sel d'acide itaconique, un sel d'acide crotonique et leurs combinaisons, bien plus préférentiellement l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique et
- 20 (a2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide choisi indépendamment parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, de préférence un ester de l'acide acrylique ou un ester de l'acide méthacrylique, de préférence choisi parmi acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de propyle, acrylate de butyle, acrylate d'éthylhexyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de propyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate d'éthylhexyle et leurs combinaisons.
- 25

De manière également préférée, les copolymères anioniques HASE sont préparés par une réaction de polymérisation qui met également en œuvre :

- (a3) au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle :

- m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, m ou n est différent de 0,

- OE représente indépendamment un groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,
- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$,
- R^1 représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement acrylate ou un groupement méthacrylate et
- R^2 représente un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement phényl, un groupement polyphényl, de préférence un groupement $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, ou un groupement comprenant 2 à 5 phényles ou un groupement tristyrylphényl ou un groupement pentastyrylcumylphényl.

De manière également préférée, les copolymères anioniques ASE ou HASE sont préparés par une réaction de polymérisation qui met également en œuvre :

- (a4) au moins un composé choisi indépendamment parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide éthoxyméthacrylate sulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate, hydroxyéthyl-acrylate phosphaté, hydroxypropyl-acrylate phosphaté, hydroxyéthylhexyl-acrylate phosphaté, hydroxyéthyl-méthacrylate phosphaté, hydroxypropyl-méthacrylate phosphaté, hydroxyéthylhexyl-méthacrylate phosphaté, leurs sels et leurs combinaisons.

De manière également préférée, les copolymères anioniques ASE ou HASE sont préparés par une réaction de polymérisation qui met également en œuvre :

- (a5) au moins un composé choisi indépendamment parmi hydroxyéthyl-acrylate, hydroxypropyl-acrylate, hydroxyéthylhexyl-acrylate, hydroxyéthyl-méthacrylate, hydroxypropyl-méthacrylate, hydroxyéthylhexyl-méthacrylate.

De manière également préférée, les copolymères anioniques ASE ou HASE sont préparés par une réaction de polymérisation qui met également en œuvre :

- (a6) au moins un monomère réticulant ou d'au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques.
- Le monomère (a6) peut, par exemple, être choisi indépendamment parmi les di(méth)acrylates comme le di(méth)acrylate de polyalkylène glycol, notamment le di(méth)acrylate de polypropylène glycol, le di(méth)acrylate d'éthylène glycol, le di(méth)acrylate de polyéthylène glycol, le di(méth)acrylate de triéthylène glycol, le di(méth)acrylate de 1,3-butylène glycol, le di(méth)acrylate de 1,6-butylène glycol, le

di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, le di(méth)acrylate de néopentyl glycol, le di(méth)acrylate de 1,9-nonanediol, mais aussi le 2,2'-bis(4-(acryloxypropyleoxyphényl))propane, le 2,2'-bis(4-(acryloxydiéthoxy-phényl))propane et l'acrylate de zinc ; les composés tri(méth)acrylates tels que le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane et le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le tri(méth)acrylate triméthyloléthane, le tri(méth)acrylate pentaérythritol et le tri(méth)acrylate de tétraméthylolméthane ; les composés tétra(méth)acrylates tels que le tétra(méth)acrylate de ditriméthylolpropane, le tétra(méth)acrylate de tétraméthylolméthane et le tétra(méth)acrylate de pentaérythritol ; les composés hexa(méth)acrylates tels que l'hexa(méth)acrylate de dipentaérythritol ; les composés penta(méth)acrylates tels que le penta(méth)acrylate de dipentaérythritol ; les composés allyls tels que l'allyl (méth)acrylate, le diallylphthalate, l'itaconate de diallyl, le fumarate de diallyl, le maléate de diallyl ; les éthers polyallyls du sucrose ayant de 2 à 8 groupes par molécule, les éthers polyallyls du pentaérythritol tels que le pentaérythritol diallyl éther, le pentaérythritol triallyl éther et le pentaérythritol tetraallyl éther ; les éthers polyallyls du triméthylolpropane tels que l'éther diallyl triméthylolpropane et l'éther triallyl triméthylolpropane. D'autres composés polyinsaturés incluent le divinyl glycol, le divinyl benzène, le divinylcyclohexyl et le méthylènebisacrylamide.

Le monomère (a6) peut également être préparé par une réaction d'estérification d'un polyol avec un anhydride insaturé tel que l'anhydride acrylique, l'anhydride méthacrylique, l'anhydride maléique ou l'anhydride itaconique. Pour obtenir le monomère (a6), on peut également utiliser des composés choisis indépendamment parmi les polyhaloalkanols tels que le 1,3-dichloroisopropanol et le 1,3 dibromoisopropanol ; les haloépoxyalkanes tels que l'épichlorohydrine, l'épibromohydrine, le 2-méthyle épichlorohydrine et l'épiiodohydrine ; polyglycidyls éthers tels que le 1,4-butanediol diglycidyl éther, glycérine-1,3-diglycidyl éther, éthylène glycol diglycidyl éther, propylène glycol diglycidyl éther, diéthylène glycol diglycidyl éther, néopentyl glycol diglycidyl éther, polypropylène glycol diglycidyl éther, bisphénol A-épichlorohydrine époxy résine et des mélanges.

Le monomère (a6) peut également être choisi parmi les réticulants trifonctionnels. Il peut s'agir en particulier du tri(méth)acrylate de triméthylolpropane (TMPTA) ou du tri(méth)acrylate de triméthylolpropane éthoxylé (tel que par exemple le TMPTA 3OE). Le monomère (a6) peut également être choisi parmi le tri(méth)acrylate de triméthylolpropane, tri(méth)acrylate de triméthylolpropane éthoxylé, di(méth)acrylate

d'éthylène glycol, méthylènebisacrylamide, diallylphtalate, diallylmaléate et leurs mélanges.

Le monomère (a6) peut également être un mélange de deux monomères distincts, par exemple EGDCPEA (éthylène glycol dicyclopentényl éther acrylate) et TMPTA ou encore EGDCPEA et TMPTA 3OE ou bien encore EGDCPEMA (éthylène glycol dicyclopentényl éther méthacrylate) et TMPTA ou EGDCPEMA et TMPTA 3OE.

Selon l'invention, le monomère (a6) est, de préférence, choisi parmi le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate d'éthylène glycol, le méthylènebisacrylamide, le diallylphtalate, le diallylmaléate et leurs mélanges.

Les copolymères anioniques ASE particulièrement préférés selon l'invention sont préparés par une réaction de polymérisation qui met en œuvre :

- (a1) l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou bien l'acide acrylique et l'acide méthacrylique et
- (a2) l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle et leurs combinaisons.

Les copolymères anioniques HASE particulièrement préférés selon l'invention sont préparés par une réaction de polymérisation qui met en œuvre :

- (a1) l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou bien l'acide acrylique et l'acide méthacrylique,
- (a2) l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, et leurs combinaisons,
- (a3) d'au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle :

- m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, m ou n est différent de 0,
- OE représente indépendamment un groupement CH_2CH_2O ,
- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $CH(CH_3)CH_2O$ et $CH_2CH(CH_3)O$,
- R^1 représente un groupement acrylate ou un groupement méthacrylate et

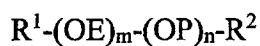
- R² représente un groupement C₆-C₄₀-alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement phényl, un groupement polyphényl, de préférence un groupement C₁₀-C₃₀-alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement C₁₂-C₂₂-alkyl, linéaire ou ramifié, ou un groupement comprenant 2 à 5 phényles ou un groupement tristyrylphényl ou un groupement pentastyrylcumylphényl.

D'autres copolymères anioniques ASE particulièrement préférés selon l'invention sont préparés par une réaction de polymérisation qui met en œuvre :

- (a1) l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou bien l'acide acrylique et l'acide méthacrylique,
- (a2) l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle et leurs combinaisons,
- (a4) l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

D'autres copolymères anioniques HASE particulièrement préférés selon l'invention sont préparés par une réaction de polymérisation qui met en œuvre :

- (a1) l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou bien l'acide acrylique et l'acide méthacrylique,
- (a2) l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle et leurs combinaisons,
- (a3) d'au moins un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, m ou n est différent de 0,
- OE représente indépendamment un groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,
- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$,
- R^1 représente un groupement un groupement acrylate ou un groupement méthacrylate et
- R^2 représente un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{40}\text{-alkyl}$, linéaire ou ramifié, un groupement phényl, un groupement polyphényl, de préférence un groupement $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}\text{-alkyl}$, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}\text{-alkyl}$, linéaire ou ramifié, ou un groupement

comprenant 2 à 5 phényles ou un groupement tristyrylphényle ou un groupement pentastyrylcumylphényle et

(a4) l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

5 Lors de la préparation du copolymère anionique A mis en œuvre selon l'invention, il est possible d'utiliser au moins un agent de transfert de chaînes, de préférence choisi parmi les composés mercaptans, en particulier les composés mercaptans comprenant au moins quatre atomes de carbone tels que le butylmercaptan, le n-octylmercaptan, le n-dodécylmercaptan, le *tert*-dodécylmercaptan, l'iso-octylmercaptopropionate.

10 La formulation selon l'invention comprend avantageusement de 0,007 % à 8 % en poids, par rapport à son poids total, de copolymère anionique A. La formulation comprend également avantageusement de 0,036 % à 7 % en poids, plus avantageusement de 0,050 % à 6 % en poids, par rapport à son poids total, de copolymère anionique A. La formulation comprend également avantageusement de 0,007 % à 7 % en poids, plus avantageusement de 0,007 % à 6 % en poids, par rapport à son poids total, de copolymère anionique A. La formulation comprend également avantageusement de 0,036 % à 8 % en poids, plus
15 avantageusement de 0,036 % à 6 % en poids, par rapport à son poids total, de copolymère anionique A. La formulation comprend également avantageusement de 0,050 % à 7 % en poids, plus avantageusement de 0,050 % à 6 % en poids, par rapport à son poids total, de copolymère anionique A.

20 Composant huileux cosmétique B

Le composant huileux cosmétique B est un composant huileux adapté à une utilisation cosmétique ou dermatologique.

Le composant huileux B peut être choisi parmi un corps gras minéral, un corps gras synthétique, un corps gras végétal, un corps gras d'origine animale et leurs combinaisons.

25 En particulier, le composant huileux B peut être choisi parmi un acide gras, un alcool gras, un beurre, une cire, une huile, un composé insaponifiable, un terpène, un stérol et leurs combinaisons.

À titre d'exemple de cire, on peut notamment citer les cires d'abeille.

30 L'huile peut être choisie parmi une huile minérale, une huile d'origine animale, une huile végétale, une huile synthétique, une huile siliconée, une huile fluorée et leurs combinaisons, de préférence une huile végétale. De préférence, l'huile est choisie parmi une huile minérale, une huile d'origine animale, une huile végétale, une huile synthétique, une huile fluorée et leurs combinaisons, de préférence une huile végétale.

À titre d'exemple d'huile minérale, on peut notamment citer l'huile de paraffine, l'huile de vaseline, les huiles minérales ayant un point d'ébullition allant de 300 à 400°C.

À titre d'exemple d'huile d'origine animale, on peut notamment citer les squalènes, le squalane, le perhydrosqualène.

5 À titre d'exemple d'huile synthétique, on peut notamment citer le polyisobutène hydrogéné, les esters d'acides gras tels que l'huile de purcellin, le myristate de butyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol, les esters dérivés
10 d'acide lanolique tels que le lanolate de disopropyle, le lanolate d'isocétyle, les acétylglycérides, les octanoates d'alcool, les octanoates de polyalcools, les décanoates d'alcool, les décanoates de polyalcools, notamment les octanoates de glycol, les octanoates de glycérol, les décanoates de glycol, les décanoates de glycérol, les ricinoléates d'alcools, les ricinoléates de polyalcools et leurs combinaisons.

15 À titre d'exemple d'huile siliconée, on peut notamment citer les cyclométhicones, les polydiméthylsiloxanes de faible poids moléculaire ou huiles de silicone, les polydiméthylsiloxanes de haut poids moléculaire ou gommes de silicone, les polyméthylsiloxanes, les diméthiconols, les polydiméthylsiloxanes phénylées, les siloxanols de faible poids moléculaire, les siloxanols de haut poids moléculaire, les
20 triméthylsiloxysilicates et leurs combinaisons.

À titre d'exemple d'huile fluorée, on peut notamment citer les perfluoroéthers fluorés, les silicones fluorés et leurs combinaisons.

À titre d'exemple d'huile végétale, on peut notamment citer l'huile d'amande douce, l'huile de calophyllum, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile d'avocat, l'huile de
25 jojoba, l'huile d'olive, l'huile de tournesol, l'huile de ricin, l'huile de graine de sésame, les huiles de germes de céréales, la fraction liquide de beurre de karité et leurs combinaisons.

Les composés insaponifiables sont avantageusement issus d'huiles végétales.

Parmi les terpènes, on peut notamment citer les monoterpènes, les sesquiterpènes, les diterpènes, les sesterterpènes, les triterpènes, les tétraterpènes et les polyterpènes.

30 Le stérol est avantageusement un phytostérol.

Le composant huileux cosmétique B est de préférence choisi parmi une huile végétale, un composé insaponifiable issu d'une huile végétale, une huile synthétique et leurs combinaisons. Le composant huileux cosmétique B est plus particulièrement une huile végétale.

La formulation selon l'invention comprend avantageusement de 5 à 35 % en poids, plus avantageusement de 7 à 30 % en poids, par rapport à son poids total, de composant huileux cosmétique B. La formulation comprend également avantageusement de 1 à 35 % en poids, plus avantageusement de 1 à 30 % en poids, par rapport à son poids total, de composant
5 huileux cosmétique B. La formulation comprend également avantageusement de 5 à 35 % en poids, plus avantageusement de 7 à 30 % en poids, par rapport à son poids total, de composant huileux cosmétique B. La formulation comprend également avantageusement de 5 à 40 % en poids, plus avantageusement de 5 à 30 % en poids, par rapport à son poids total, de composant huileux cosmétique B. La formulation comprend également
10 avantageusement de 7 à 40 % en poids, plus avantageusement de 7 à 35 % en poids, par rapport à son poids total, de composant huileux cosmétique B.

Agent tensioactif C

On entend par agent tensioactif, un ingrédient qui réduit la tension de surface et favorise le nettoyage de la peau. Beaucoup de composés tensioactifs jouent également le rôle
15 d'agents émulsifiants ou d'agents moussants. Il existe quatre catégories principales d'agents tensioactifs: les cationiques, les anioniques, les amphotères et les non ioniques. Les agents tensioactifs amphotères et les agents tensioactifs non-ioniques sont généralement les mieux tolérés par l'épiderme.

Parmi les agents tensioactifs C, on peut notamment citer ammonium laureth sulfate ;
20 ammonium lauryl sulfate ; caprylyl/capryl glucoside ; cetyl betaine ; cocamidopropyl betaine ; coco-betaine ; coco-glucoside ; decyl glucoside ; disodium cocoamphodiacetate ; disodium laureth sulfosuccinate ; disodium lauryl sulfosuccinate ; disodium stearyl glutamate ; glycol stearate ; lauramidopropyl betaine ; PEG-100 stearate ; potassium cetyl phosphate ; sodium cocoamphoacetate ; sodium cocoyl isethionate ; sodium laureth
25 sulfate ; sodium lauryl sulfate ; sodium palm kernelate ; sodium methyl cocoyl laurate ; les alpha olefin sulfonates tels que sodium C₁₄-C₁₆ alpha olefin sulfonate ; sodium lauroyl methyl isethionate ; cocamidopropyl hydrosultaine ; sodium lauroyl sarcosinate ; sodium cocoyl glutamate ; sodium cocoyl glycinate ; sodium lauroyl lactylate ; alkyl glucoside ; alkyl polyglucoside ; caprylic/capric glucoside lauryl éther ; les polysorbates tels que le
30 polysorbate 80, le polysorbate 20 ; sodium methyl sulfolaurate ; sodium lauryl sulfoacetate ; disodium sulfolaurate ; les savons, qui sont des sels d'acides gras, de formule générale RCOOM (R = longue chaîne hydrocarbonée, ayant plus de 10 atomes de carbone, M = un métal, un alcalin ou une base organique). Selon la nature du groupe M, on distingue les savons alcalins (savons de Na⁺, K⁺, NH₄⁺), les savons métalliques (de calcium surtout)

et les savons organiques (savon de triéthanolamine par exemple, dont le stéarate de triéthanolamine) ; et leurs combinaisons.

Avantageusement, l'agent tensioactif C est choisi parmi un agent tensioactif anionique, un agent tensioactif amphotère, un agent tensioactif non-ionique et leurs combinaisons.

- 5 Avantageusement, la formulation comprend de 2 à 25 % en poids, par rapport à son poids total, d'agent tensioactif C.

Agent suspensivant

- De préférence, la formulation comprend également au moins un agent suspensivant. Cet agent suspensivant améliore la stabilité des gouttelettes de composant huileux dans la
10 formulation aqueuse en évitant leur migration due à la différence de densité entre les gouttelettes du composant huileux et la phase aqueuse.

- Ce phénomène de migration n'est pas à confondre avec la stabilité liée au phénomène de mûrissement d'Ostwald. Dans le cas d'une perte de stabilité par mûrissement d'Ostwald, les gouttelettes s'associent entre elles de manière irréversible jusqu'à former une phase
15 huileuse qui ne peut plus être considérée comme étant dispersée dans la phase aqueuse. En outre, ce phénomène étant irréversible, une simple agitation ne permet pas de disperser cette phase huileuse dans la phase aqueuse.

- Dans le cas d'une perte de stabilité par migration des gouttelettes de composant huileux, la phase huileuse reste dispersée dans la phase aqueuse. En outre, l'état est réversible. Une
20 simple agitation manuelle du récipient comprenant la formulation permet de restaurer une dispersion homogène.

- L'agent suspensivant peut être choisi parmi un copolymère anionique réticulé, un carbomère, une gomme de xanthane et leurs combinaisons. De préférence, l'agent suspensivant est un copolymère anionique réticulé. À titre d'exemple de gommes de
25 xanthane, on peut notamment citer les produits commerciaux suivants : Rheocare XGN (BASF), Rhodicare 80 Pharma (Solvay), Rhodicare 200 Pharma (Solvay).

- Le copolymère anionique réticulé est avantageusement de type ASE réticulé ou HASE réticulé. Avantageusement, il s'agit d'un copolymère ASE réticulé obtenu par polymérisation d'au moins un monomère (a1), d'au moins un monomère (a2) et d'au moins
30 un monomère (a6). Le copolymère ASE réticulé peut également être obtenu par polymérisation des monomères (a1), (a2) et (a6) avec un ou plusieurs monomères choisis parmi un monomère (a4), un monomère (a5) et leurs combinaisons. Avantageusement, il s'agit d'un copolymère HASE réticulé obtenu par polymérisation d'au moins un monomère (a1), d'au moins un monomère (a2), d'au moins un monomère (a3) et d'au

moins un monomère (a6). Le copolymère HASE réticulé peut également être obtenu par polymérisation des monomères (a1), (a2), (a3) et (a6) avec un ou plusieurs monomères choisis parmi un monomère (a4), un monomère (a5) et leurs combinaisons.

Les monomères (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) et (a6) sont tels que définis pour le copolymère anionique A selon l'invention.

À titre d'exemple de copolymères ASE réticulés ou HASE réticulés, on peut notamment citer les produits commerciaux suivants :

- des acrylates copolymères : Rheostyl 100 (Coatex), Carbopol Aqua SF-1 (Lubrizol), Aculyn 33 (Dow), Synthalen W 400 (3V Sigma), Viscolam MAC 10 (Lamberti), Emul 34U (Tinci), Acecare 30KC (KCI), Rheocare TTA (BASF), Surfathix N (Ashland), Rheostyl 85L (Coatex), Aculyn Excel (Dow),
- acrylates/Palmeth-25 Acrylate copolymers : Synthalen W 2000 (3V Sigma),
- polyacrylate-33 : Rheomer 33 (Solvay),
- acrylates crosspolymer-4 : Carbopol Aqua SF-2 (Lubrizol),
- acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer : Ultrez 20 (Lubrizol),
- acrylates/Beheneth-25 Methacrylate Copolymer : Rheomer low pH,
- acrylates / Beheneth-25 Methacrylate / HEMA Crosspolymer : Carbopol SMART 1000 (Lubrizol), Carbopol SMART 2000(Lubrizol), Carbopol SMART 3000 (Lubrizol),
- acrylates/Steareth-20 Methacrylate Crosspolymer : Aculyn 88 (Dow).

La fonction de ce copolymère anionique de type ASE ou HASE additionnel, qui est réticulé, est une fonction de suspensivant.

Autres ingrédients

La formulation selon l'invention peut également comprendre tout autre ingrédient usuellement introduit dans une formulation lavante, en particulier dans un gel douche ou dans un shampoing.

En particulier, la formulation selon l'invention comprend également un ou plusieurs des ingrédients suivants :

- au moins un polymère cationique choisi parmi Polyquaternium-1 à Polyquaternium-47 et guars quaternisés ;
- au moins un agent conservateur ;
- au moins un agent solubilisant, tel que les acides gras, les alcools gras, les hydrolysats de collagène ou de protéine, et leurs combinaisons. On entend par agent solubilisant un ingrédient qui favorise la formation de mélanges intimes entre des liquides non miscibles (comme par exemple l'eau et le parfum) ;

- au moins un actif hydratant et humectant tels que le glycérol (nom INCI : Glycerin) ;
- au moins un extrait végétal ;
- au moins un actif émollient ;
- 5 ▪ au moins un actif adoucissant ;
- au moins un actif apaisant ;
- au moins un colorant ;
- au moins un agent de texture ;
- au moins un booster de mousse ;
- 10 ▪ au moins un agent de chélation ;
- du parfum.

MÉTHODE SELON L'INVENTION

L'invention a également pour objet une méthode de préparation d'une formulation selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) préparation d'une émulsion huile-dans-eau comprenant en poids, par rapport au poids de l'émulsion huile-dans-eau :
- 0,5 à 4 % d'au moins un copolymère anionique A choisi parmi un copolymère ASE, un copolymère HASE et leurs combinaisons,
 - 20 à 70 % d'au moins un composant huileux cosmétique B,
 - 20 - q.s.p 100 % d'eau,
- par addition, sous agitation, d'au moins un composant huileux cosmétique B à une phase aqueuse (SA), ayant un pH supérieur ou égal à 6,5, comprenant le copolymère anionique A et de l'eau et
- b) mélange de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a) avec une
- 25 composition aqueuse comprenant au moins un agent tensioactif C.

L'émulsion huile-dans-eau préparée à l'étape a) comprend avantageusement de 20 à 50 % en poids, par rapport au poids de l'émulsion huile-dans-eau, de composant huileux cosmétique B.

30 L'émulsion huile-dans-eau préparée à l'étape a) comprend avantageusement de 0,05 à 2 % en poids, plus avantageusement de 0,05 à 1 % en poids, par rapport au poids de l'émulsion huile-dans-eau, dudit copolymère anionique A.

L'émulsion huile-dans-eau préparée à l'étape a) comprend avantageusement de 1 à 4 % en poids, plus avantageusement de 1 à 2 % en poids, par rapport au poids de l'émulsion huile-dans-eau, dudit copolymère anionique A.

L'émulsion huile-dans-eau préparée à l'étape a) comprend avantageusement de 2 à 4 % en poids, par rapport au poids de l'émulsion huile-dans-eau, dudit copolymère anionique A.

Le ratio (composant huileux cosmétique B)/(copolymère anionique A) varie avantageusement de 5 à 140, plus avantageusement de 10 à 140, encore plus
5 avantageusement de 20 à 140.

Le ratio (composant huileux cosmétique B)/(copolymère anionique A) varie avantageusement de 5 à 70, plus avantageusement de 10 à 70.

Le ratio (composant huileux cosmétique B)/(copolymère anionique A) varie avantageusement de 5 à 35.

10 De manière avantageuse, la phase aqueuse (SA) comprend également une base. De préférence, il s'agit d'une base minérale, en particulier une base choisie parmi NaOH, KOH, dérivés ammonium, ammoniacque et leurs combinaisons. Également de préférence, il s'agit d'une base choisie parmi les bases aminées, par exemples triéthanolamine, aminométhylpropanol ou 2-amino-2-méthyl-propanol (AMP) et leurs combinaisons.

15 De manière également avantageuse, la méthode selon l'invention met en œuvre une phase aqueuse (SA) qui a un pH supérieur à 6,5. Également de manière avantageuse, la méthode selon l'invention met en œuvre une phase aqueuse (SA) qui a un pH inférieur à 12.

De manière plus avantageuse, la méthode selon l'invention met en œuvre une phase aqueuse (SA) qui a un pH allant de 6,5 à 12, avantageusement allant de 6,5 à 11,
20 avantageusement allant de 7 à 12.

La phase aqueuse (SA) est avantageusement préparée par une méthode comprenant les étapes suivantes :

(a-i) mélanger au moins un copolymère anionique A choisi parmi un copolymère ASE, un copolymère HASE et leurs combinaisons et l'eau ; puis

25 (a-ii) ajuster le pH du mélange obtenu à l'étape (a-i) à une valeur supérieure ou égale à 6,5.

Généralement selon l'invention, la phase aqueuse (SA) ne comprend pas d'agent tensioactif ou bien comprend une quantité d'agent tensioactif, de préférence non-ionique, qui est faible. Alors, la quantité d'agent tensioactif, de préférence
30 non-ionique, peut aller de 0,05 à 2 % en poids ou de 0,05 à 1 % en poids, du poids de la phase aqueuse (SA).

De manière avantageuse selon l'invention, la température de préparation est inférieure au point d'ébullition de la phase hydrophile et inférieure au point d'ébullition de la phase lipophile. De manière également avantageuse selon l'invention, la température de

préparation est supérieure au point de fusion de la phase hydrophile et supérieure au point de fusion de la phase lipophile.

De manière préférée, la température de préparation est inférieure au point d'ébullition de la phase hydrophile et inférieure au point d'ébullition de la phase lipophile tout en étant
5 supérieure au point de fusion de la phase hydrophile et supérieure au point de fusion de la phase lipophile.

La méthode selon l'invention comprend l'addition du composant huileux cosmétique B dans la phase aqueuse (SA) sous agitation, avantageusement à une vitesse allant de 200 à 10 000 tour/min, plus avantageusement de 500 à 5 000 tour/min. Tout moyen d'agitation
10 peut être utilisé. Par exemple, le dispositif utilisé est un mixeur, notamment un mixeur VMI Rayneri ou un mixeur Ika.

Suite à l'étape a), et préalablement à l'étape b), d'autres étapes complémentaires peuvent également être mises en œuvre lors de la méthode selon l'invention.

Ainsi, de manière avantageuse, la méthode selon l'invention peut également comprendre
15 la neutralisation de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a). De préférence, la neutralisation est réalisée au moyen d'au moins un composé choisi parmi NaOH, KOH, dérivés ammonium, ammoniacque, bases aminées, par exemples triéthanolamine, aminométhylpropanol ou 2-amino-2-méthyl-propanol (AMP) et leurs combinaisons.

Également de manière avantageuse, la méthode selon l'invention peut également
20 comprendre la coacervation partielle du copolymère anionique A. De manière préférée, la coacervation partielle du copolymère anionique A est réalisée par réduction du pH de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a), par exemple par réduction du pH à une valeur inférieure à 6,5. La réduction du pH peut être réalisée au moyen d'un composé acide, en particulier au moyen d'au moins un composé acide organique ou minéral,
25 notamment un composé acide choisi parmi acide phosphorique, acide citrique, glucono-lactone, acide lactique, acide salicylique, acide glycolique, acide ascorbique, acide glutamique, acide hydrochlorique, acide acétique, acide D-gluconique, acide sulfonique, acide méthane-sulfonique, acide benzimidazole-sulfonique, acide tartrique, acide 4-aminobenzoïque, acide benzoïque, acide sorbique, acide
30 phenylbenzimidazole sulfonique, acide benzylidene camphor sulfonique, acide terephthalylidene dicamphor sulfonique.

Également de manière préférée, la coacervation partielle du copolymère anionique A est réalisée par augmentation de la force ionique de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a). L'augmentation de la force ionique de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite

à l'étape a) peut être réalisée par addition d'au moins un composé ionisé ou d'au moins un sel, en particulier NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄, CaSO₄.

Également de manière préférée, la coacervation partielle du copolymère anionique A est réalisée par réduction de la solubilité du copolymère anionique dans la phase hydrophile.

5 La réduction de la solubilité peut être réalisée par addition d'au moins un polymère cationique, notamment un polymère cationique choisi parmi polyquaternium 1 à polyquaternium 47 et guars quaternisés, notamment chlorure d'hydroxypropyl-guar triammonium, chlorure de polydiallyldiméthylammonium (polyDADMAC ou polyDDA), chlorure de poly-2-(méthacryloyloxy)éthyl-triméthyl-ammonium (polyMAD quat).

10 La méthode selon l'invention peut combiner l'une ou l'autre de ces étapes supplémentaires. Par exemple, la méthode selon l'invention peut également comprendre la neutralisation de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a) et la coacervation partielle du copolymère anionique.

La méthode selon l'invention peut également comprendre une étape (a') d'ajustement du pH de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a) à un pH allant de 5 à 12, 15 avantageusement de 5 à 8, plus avantageusement de 5 à 7, encore plus avantageusement de 5,5 à 6,7.

De préférence, l'étape (a') est préalable à l'étape b).

L'émulsion huile-dans-eau ainsi obtenue est mélangée, lors de l'étape b), à une 20 composition aqueuse comprenant au moins un agent tensioactif C.

De préférence, l'étape b) comprend une étape d'ajustement du pH de la formulation obtenue à un pH allant de 5 à 12.

L'étape b) comprend avantageusement les étapes successives suivantes :

(b-i) mélange de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a), le cas échéant 25 suite à l'étape (a'), avec de l'eau, puis

(b-ii) ajout d'au moins un agent tensioactif, puis

(b-iii) ajustement du pH de la formulation obtenue suite à l'étape (b-ii) à un pH allant de 5 à 12, avantageusement de 5 à 8, plus avantageusement de 5 à 7, encore plus 30 avantageusement de 5,5 à 6,7.

La quantité d'émulsion huile-dans-eau ajoutée est choisie en fonction de la teneur en composant huileux B désirée dans la formulation finale. Ainsi, avantageusement, tout le composant huileux cosmétique B présent dans la formulation obtenue par la méthode selon l'invention est apporté par ajout de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a).

Comme décrit précédemment, on peut également ajouter différents ingrédients classiquement utilisés dans une formulation lavante, en particulier dans un gel douche ou un shampoing. Ces ingrédients peuvent être présents ou ajoutés lors des étapes (b1) ou (b2). Ils peuvent également être ajoutés dans une étape supplémentaire consécutive à l'étape (b2) et préalable à l'étape (b3).

La formulation obtenue par la méthode selon l'invention comprend de 1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la formulation, d'au moins un composant huileux cosmétique B sous la forme de gouttelettes dispersées dans la phase aqueuse présentant une polydispersité, $(D90 \% - D10 \%) / D50 \%$, avantageusement inférieure à 1,7, plus avantageusement inférieure à 1,6, encore plus avantageusement inférieure à 1,5.

Dans la formulation obtenue par la méthode selon l'invention, le D10 %, le D50 % et le D90 % des gouttelettes d'un composant huileux cosmétique B sont tels que définis pour la formulation selon l'invention.

La formulation obtenue par la méthode selon l'invention est stable et conserve un bon pouvoir moussant.

L'invention a également pour objet une formulation lavante susceptible d'être obtenue par la méthode selon l'invention, dans laquelle le composant huileux cosmétique B est sous la forme de gouttelettes dispersées dans la phase aqueuse et possédant une polydispersité, $(D90 \% - D10 \%) / D50 \%$, inférieure à 1,7, avantageusement inférieure à 1,6, plus avantageusement inférieure à 1,5.

PROTOCOLES ET MESURES

ÉVALUATION DU VOLUME ET DE LA STABILITÉ D'UNE MOUSSE

Matériel

- 1 moteur Raynery
- 1 pâle crantée 40 mm
- 1 bécher forme haute de 125 ml
- 1 plaque chauffante thermo régulée
- 1 marqueur pointe fine
- 2 chronomètres
- barreau aimanté
- 1 balance
- Eau brute
- Eau osmosée

Test en eau dure à 29°C

- Peser 0,28 g d'agent tensioactif dans un bécher de 125 ml forme haute et compléter jusqu'à 100 g avec de l'eau brute.

Ainsi, pour une formulation comprenant 12 % en poids d'agent tensioactif, on pèse
5 $0,28/0,012 = 23,3$ g de formulation.

Dans les exemples, les agents tensioactifs sont le sodium laureth sulfate (SLES) et le cocoamidoprpyl bétaine (CAPB). Dans les exemples, le titre hydrotimétrique de l'eau brute est de 38°TH.

- Agiter avec un agitateur magnétique et porter à 29°C sur une plaque chauffante.

10 Création de la mousse

- Placer sous agitation moteur Rainery à l'aide d'une pale crantée.
- Lancer l'agitation et monter à 2 500 tour/min et rester à cette vitesse durant 60 secondes.
- Stopper l'agitation.

15 Mesure du volume de mousse

- 30 secondes après l'arrêt de l'agitation, sans remuer le bécher, tracer sur le bécher (parois externes) les limites de la mousse (haut et bas).
- 4 minutes après l'arrêt de l'agitation, sans remuer le bécher, tracer sur le bécher (parois externes) les limites de la mousse (haut et bas).

20 Vider le bécher et le nettoyer.

- Ajouter de l'eau osmosée jusqu'à la marque basse pour 30 secondes de repos, peser, puis ajouter de nouveau de l'eau jusqu'à la marque haute pour 30 secondes de repos, peser.

25 Vider le bécher et ajouter de l'eau osmosée jusqu'à la marque basse pour 4 minutes de repos, peser, puis ajouter de nouveau de l'eau jusqu'à la marque haute pour 4 minutes de repos, peser.30 Le volume de mousse pour 30 secondes de repos, dénommé volume à 30 secondes, et pour 4 minutes de repos, dénommé volume à 4 minutes, sera calculé par la différence entre la pesée du trait du haut pour 30 secondes, respectivement pour 4 minutes, et la pesée du trait du bas pour 30 secondes, respectivement pour 4 minutes. Pour de l'eau osmosée, 1 mg correspondant à 1 mL, le volume de mousse sera exprimé en mL.Calcul de la stabilité de la mousse

Calculer le rapport entre le volume à 30 secondes et le volume à 4 minutes.

GRANULOMÉTRIE et POLYDISPERSITÉ

Pour mesurer la distribution de taille des gouttelettes d'huile cosmétique dispersées (D10, D50 ou D90 en %) au sein de la phase aqueuse, on utilise un appareil Mastersizer 2000 Malvern.

5 D10 % correspond à la taille pour laquelle 10 % du volume des particules ont une taille inférieure à cette valeur particulière.

D50 % correspond à la taille pour laquelle 50 % du volume des particules ont une taille inférieure à cette valeur particulière.

10 D90 % correspond à la taille pour laquelle 90 % du volume des particules ont une taille inférieure à cette valeur particulière.

La polydispersité est déterminée par calcul à partir des valeurs de D10 %, D50 % et D90 % mesurées. La polydispersité correspond au résultat de $(D90 \% - D10 \%) / D50 \%$.

VISCOSITÉS BROOKFIELD

Appareil : viscosimètre Brookfield de type LV

15 Conditions de mesure : 6 tour/min, 25°C

STABILITÉ

Équipement : étuve à 50°C

Si une perte d'homogénéité de l'échantillon est visuellement observée durant le mois de stockage à 50°C, la formulation est considérée non stable.

20

EXEMPLESMATIÈRES PREMIÈRES

Copolymère anionique A: cf. méthode de préparation

25 Rhodasurf® ID 030 de Solvay : acide gras éthoxylé, n° CAS: 26183-52-8

Fancryl 512-AS de Hitachi Chemical : Dicyclopentenyl acrylate, n° CAS: 65983-31-5

SLES = sodium laureth sulfate (Texapon NSO UP de BASF)

CAPB = cocoamidopropyl bétaine (Dehyton pK 45 de BASF)

PQ-7 = polyquaternium-7 (Salecare super 7 AT 1 de BASF)

30 Huile d'amande douce = huile *Prunus amygdalus dulcis*, n° CAS. 8007-69-0 / 90320-37-9

Huile de graines de sesame = huile *Sesamum indicum*, n° CAS. 8008-74-0

Carbopol® Ultrez 20 de Lubrizol = Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer

Emulium Delta de Gattefossé = Cetyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) PEG-75 Stearate (and) Ceteth-20 (and) Steareth-20

Rheostyl™ 100 de Coatex = acrylates copolymer

Phenoxyethanol, n° CAS 122-99-6

5 Soude NaOH.

COPOLYMÈRE ANIONIQUE A – MÉTHODE DE PRÉPARATION

Dans un réacteur de 1 L agité et chauffé à l'aide d'un bain d'huile, on prépare le mélange 1 en introduisant de l'eau désionisée et du laurylsulfate de sodium (SLS) et éventuellement
10 un acide gras éthoxylé (Rhodasurf® ID 030).

On prépare dans un bécher un mélange 2 dit pré-mélange de monomères, comprenant dans de l'eau désionisée :

- acide méthacrylique (AMA),
- acrylate d'éthyle (AE),
- 15 • éventuellement un monomère réticulant (Fancryl 512-AS),
- laurylsulfate de sodium (SLS),
- éventuellement un monomère hydrophobe associatif, méthacrylate-OE25-C₁₆-alkyl ramifié issu d'une réaction de Guerbet ou méthacrylate-OE23-C₁₂-alkyl linéaire,
- 20 • éventuellement du n-dodecylmercaptan.

Ce pré-mélange est agité afin de former un mélange monomérique.

On prépare une solution d'initiateur 1[°] comprenant du persulfate d'ammonium et de l'eau désionisée. Éventuellement, on prépare une solution d'initiateur 2 comprenant du persulfate d'ammonium et de l'eau désionisée. L'ensemble des réactifs et des quantités
25 mis en œuvre est présenté dans le tableau 1.

Dans le réacteur chauffé à la température de polymérisation $\pm 1^{\circ}\text{C}$, on injecte la solution d'initiateur 1, le cas échéant en même temps la solution d'initiateur 2, puis le pré-mélange de monomères durant 2h (pour CA3 dans le tableau 1, la solution d'initiateur 1 et le pré-mélange de monomères sont injectés en parallèle durant 2h30). On cuit 30 min à la
30 température de polymérisation. L'ensemble est ensuite refroidi à température ambiante.

Les polymères selon l'invention ont été préparés dans ces conditions en faisant varier les compositions de monomères des pré-mélanges de monomères. Les compositions des copolymères obtenus sont présentées dans le tableau 1.

Copolymère anionique				
Quantité (g)		CA1	CA2	CA3
Mélange 1	Eau désionisée	474,6	468,0	476,5
	SLES	6,5	6,4	0,3
	Rhodasurf® ID 030	5,4	0	0
	AMPS 2405 à 50%	5,3	8,0	0
Pré-mélange	Eau désionisée	140,7	142,3	93,1
	SLES	2,3	2,2	3,1
	AMA	108,6	101,8	105,9
	AE	158,1	150,1	200,2
	Réticulant Fancryl 512-AS	0	0	0,6
	Methacrylate-(OE)23-alkyl-C12 linéaire	0	34,4	0
	Methacrylate-(OE)25-alkylC16 ramifié	21,6	0	0
	n-dodecyl mercaptan	0,07	0,3	0
Initiateur 1	Eau désionisée	4,8	7,1	46,3
	Persulfate d'ammonium	0,9	0,9	0,3
Initiateur 2	Eau désionisée	4,8	4,4	0
	Methabisulfite de sodium	0,1	0,1	0
Température de polymérisation		80°C	80°C	85°C

Tableau 1

On obtient les copolymères (CA1), (CA2) et (CA3).

PROTOCOLE DE PRÉPARATION DES ÉMULSIONS H/E DE L'ÉTAPE a)

- 5 Dans un bécher, introduire les ingrédients de la phase P1 et se placer sous l'agitation d'un mixeur de type VMI Rayneri. Neutraliser le mélange avec la solution de soude de la phase P2 pour atteindre un pH de 7. Et enfin, incorporer progressivement l'huile de la phase P3. Pour une émulsion comprenant l'Emulium Delta, il faut chauffer la phase P1 à 70-80°C jusqu'à obtenir un mélange homogène. Dans le tableau 2, les pourcentages, %, sont des
- 10 pourcentages en poids par rapport au poids total de l'émulsion huile-dans-eau. La valeur « x » correspond à la teneur en extrait sec du copolymère anionique A ou de l'Emulium Delta.

Ingrédients	%
Phase P1	
Eau	Qsp 100 %
Copolymère anionique A pour les exemples selon l'invention ou Emulium Delta pour l'exemple comparatif	x %
Phase P2	
Soude à 20 %	Qsp pH 6,7-7,1
Phase P3	
Huile	40

Tableau 2

PROTOCOLE DE PRÉPARATION DES GELS DOUCHE

Dans un bécher, sous agitation d'un mixeur on ajoute dans l'ordre du tableau suivant les ingrédients de la phase P'1. Une fois le mélange homogène, on ajoute les ingrédients de la phase P'2. Et enfin, on ajuste le pH à l'aide de la solution de soude de la phase P'3. Les ingrédients et quantités mis en œuvre sont présentés dans le tableau 3. Les pourcentages, %, sont des pourcentages en poids par rapport au poids total du gel douche.

Ingrédients	%
Phase P'1	
Eau	Qsp 100 %
Rheostyl™ 100 à 30 % (ou Carbopol® Ultrez 20)	8,00 % (ou 0,5 %)
Émulsion huile-dans-eau de l'étape a) contenant 40 % d'huile pour les exemples selon l'invention (ou huile pure pour l'exemple comparatif 2)	(y/0,4) % (ou y %)
Texapon NSO UP Sodium Laureth Sulfate à 28%	32,5 %
Dehyton PK 45 Cocamidopropylbetaine à 45%	6,7 %
Phase P'2	
Salcare Super 7 AT1 Polyquaternium-7 à 40 %	0,28 %
Phenoxyethanol	0,5 %
Phase P'3	
Soude à 20 %	Qsp pH 6,7 – 7,1

Tableau 3

Exemple 1

Une émulsion huile-dans-eau, H/E, est préparée selon le protocole décrit en introduction (tableau 2). Chaque émulsion comprend 1 % en poids de copolymère anionique A choisi parmi le copolymère (CA1), le copolymère (CA2) ou le copolymère (CA3), définis dans le tableau 1. Chaque émulsion comprend 40 % en poids d'huile d'amande douce.

Chaque émulsion est ensuite utilisée pour fabriquer un gel douche comprenant 10 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile d'amande douce selon le protocole décrit en introduction (tableau 3). La phase P'1 comprend 8 % en poids de Rheostyl™ 100 à 30 %.

On utilise également un gel douche témoin, noté T, comprenant tous les ingrédients du gel douche décrit au tableau 3 à l'exception de l'émulsion huile-dans-eau de l'étape a) contenant 40 % d'huile. Ce gel douche témoin ne comprend pas non plus d'huile.

On mesure pour chaque gel douche :

- la quantité de mousse, sa stabilité,
- le D50% et la polydispersité ((D90 % - D10 %) / D50 %) des gouttelettes d'huile dans le gel douche et

- la viscosité et la stabilité du gel douche.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4, n/a signifie non-applicable.

	T	CA1	CA2	CA3
Mousse (mL)	114	101	130	113
Stabilité de la mousse (%)	83	81	78	80
D50 % dans gel douche (µm)	n/a	3,1	3	3,1
Polydispersité gel douche	n/a	1,13	1,21	1,13
Viscosité 25°C, 6 tour/min (mPa.s)	4 400	19 600	24 400	19 600
Stabilité 1 mois 50°C	n/a	oui	oui	oui

Tableau 4

Exemple 2

5 Une émulsion huile-dans-eau, H/E, est préparée selon le protocole décrit en introduction (tableau 2). Chaque émulsion comprend 0,7 % ou 1 % ou 1,5 % en poids de copolymère anionique (CA1), défini dans le tableau 1. Chaque émulsion comprend 40 % en poids d'huile d'amande douce.

10 Chaque émulsion est ensuite utilisée pour fabriquer un gel douche comprenant 10 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile d'amande douce selon le protocole décrit en introduction (tableau 3). La phase P'1 comprend 8 % en poids de Rheostyl™ 100 à 30 %.

15 On utilise également un gel douche témoin, noté T, comprenant tous les ingrédients du gel douche décrit au tableau 3 à l'exception de l'émulsion huile-dans-eau de l'étape a) contenant 40 % d'huile. Ce gel douche témoin ne comprend pas non plus d'huile.

On mesure pour chaque gel douche :

- la quantité de mousse, sa stabilité,
- le D50% et la polydispersité ((D90 % - D10 %) / D50 %) des gouttelettes d'huile dans le gel douche et
- 20 - la viscosité et la stabilité du gel douche.

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.

Gel douche	selon l'invention			témoin
Teneur en (CA1)	0,18 %	0,38 %	0,25 %	0
Mousse (mL)	79	98	101	114
Stabilité de la mousse (%)	85	83	81	83
D50 % dans gel douche (µm)	3,8	3	3,1	n/a
Polydispersité gel douche	1,08	1,17	1,13	n/a
Viscosité 25°C, 6 tour/min (mPa.s)	20 200	26 000	19 600	4 400
Stabilité 1 mois 50°C	oui	oui	oui	n/a

Tableau 5

Exemple 3

Une émulsion huile-dans-eau, H/E, est préparée selon le protocole décrit en introduction (tableau 2). Chaque émulsion comprend 1 % en poids de copolymère anionique (CA1), défini dans le tableau 1. Chaque émulsion comprend 40 % en poids d'huile d'amande douce.

Chaque émulsion est ensuite utilisée pour fabriquer un gel douche comprenant 10 % ou 20 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile d'amande douce selon le protocole décrit en introduction (tableau 3). La phase P'1 comprend 8 % en poids de RheostylTM 100 à 30 %.

On utilise également un gel douche témoin, noté T, comprenant tous les ingrédients du gel douche décrit au tableau 3 à l'exception de l'émulsion huile-dans-eau de l'étape a) contenant 40 % d'huile. Ce gel douche témoin ne comprend pas non plus d'huile. On indique pour chaque gel douche la teneur en huile d'amande douce et la teneur en copolymère anionique (CA1).

On mesure pour chaque gel douche :

- la quantité de mousse, sa stabilité,
- le D50% et la polydispersité ((D90 % - D10 %) / D50 %) des gouttelettes d'huile dans le gel douche et
- la viscosité et la stabilité du gel douche.

Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Teneur en huile	0	10,00 %	20,00 %
Teneur en (CA1)	0	0,25 %	0,50 %
Mousse (mL)	114	101	83
Stabilité de la mousse (%)	83	81	81
D50 % dans gel douche (µm)	n/a	3,1	3,5
Polydispersité gel douche	n/a	1,11	1,33
Viscosité 25°C, 6 tour/min (mPa.s)	4 400	19 600	55 300
Stabilité 1 mois 50°C	n/a	oui	oui

Tableau 6

Exemple 4

Une émulsion huile-dans-eau, H/E, est préparée selon le protocole décrit en introduction (tableau 2). Chaque émulsion comprend 1 % en poids de copolymère anionique (CA1) défini dans le tableau 1. Chaque émulsion comprend 40 % en poids d'une huile végétale choisie parmi l'huile d'amande douce ou l'huile de graines de sésame.

Chaque émulsion est ensuite utilisée pour fabriquer un gel douche comprenant 10 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile végétale selon le protocole décrit

en introduction (tableau 3). La phase P'1 comprend 8 % en poids de Rheostyl™ 100 à 30 %.

On mesure pour chaque gel douche :

- la quantité de mousse, sa stabilité,
- 5 - le D50% et la polydispersité ((D90 % - D10 %) / D50 %) des gouttelettes d'huile dans le gel douche et
- la viscosité et la stabilité du gel douche.

Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

Huile cosmétique B	Huile <i>Prunus</i>	Huile sésame
Mousse (mL)	101	120
Stabilité de la mousse (%)	81	78
D50 % dans gel douche (µm)	3,1	2,8
Polydispersité gel douche	1,13	0,92
Viscosité 25°C, 6 tour/min (mPa.s)	19 600	22 100
Stabilité 1 mois 50°C	oui	oui

Tableau 7

10 **Exemple 5**

Une émulsion huile-dans-eau, H/E, est préparée selon le protocole décrit en introduction (tableau 2). Chaque émulsion comprend 1 % en poids de copolymère anionique (CA1) défini dans le tableau 1. Chaque émulsion comprend 40 % en poids d'huile d'amande douce.

15 Chaque émulsion est ensuite utilisée pour fabriquer :

- un gel douche GD1 comprenant 10 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile d'amande douce selon le protocole décrit en introduction (tableau 3) pour lequel la phase P'1 comprend 8 % en poids de Rheostyl™ 100 à 30 % ou
- un gel douche GD2 comprenant 10 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile d'amande douce selon le protocole décrit en introduction (tableau 3) pour lequel la phase P'1 comprend 0,5 % en poids de Carbopol® Ultrez 20 ou
- 20 - un gel douche GD3 ayant la composition donnée dans le tableau 8.

Ingrédients	%
Eau	Qsp 100 %
Émulsion huile-dans-eau de l'étape a) contenant 40% d'huile	25 %
Texapon NSO UP Sodium Laureth Sulfate à 28 %	32,5 %
Dehyton PK 45 Cocamidopropylbetaine à 45 %	6,7 %
Soude à 20 %	Qsp pH 6,7-7,1

Tableau 8

Les pourcentages, %, sont des pourcentages en poids par rapport au poids total du gel douche.

On mesure pour chaque gel douche :

- la quantité de mousse, sa stabilité,
- le D50% et la polydispersité ((D90 % - D10 %) / D50 %) des gouttelettes d'huile dans le gel douche et
- 5 - la viscosité et la stabilité du gel douche.

Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

	GD1	GD2	GD3
Mousse (mL)	113	97	108
Stabilité de la mousse (%)	80	80	84
D50 % dans gel douche (µm)	3,1	7,5	7,9
Polydispersité gel douche	1,13	1,17	0,96
Viscosité 25°C, 6 tour/min (mPa.s)	19 600	1 660	10
Stabilité 1 mois 50°C	oui	non*	non*

* crème (migration des particules d'huile)

Tableau 9

Exemple comparatif 1

- 10 Deux gels douche, GD4 et GD5, ayant chacun la composition donnée dans le tableau 10 sont préparés.

	GD4	GD5
Ingrédients	%	%
Eau	Qsp 100 %	Qsp 100 %
Huile d'amande douce	0 %	10 %
Texapon NSO UP Sodium Laureth Sulfate à 28 %	32,5 %	32,5 %
Dehyton PK 45 Cocamidopropylbetaine à 45 %	6,7%	6,7 %
Soude à 20 %	Qsp pH 6,7-7,1	Qsp pH 6,7-7,1

Tableau 10

Les pourcentages, %, sont des pourcentages en poids par rapport au poids total du gel douche.

- 15 On prépare également un gel douche GD6 selon le protocole suivant :
- Une émulsion huile-dans-eau, H/E, est préparée selon le protocole décrit en introduction (tableau 2), mais en utilisant l'Emulium Delta en lieu et place du copolymère anionique A. L'émulsion comprend 6 % en poids (extrait sec) d'Emulium Delta. L'émulsion comprend 40 % en poids d'huile d'amande douce.
- 20 Cette émulsion est ensuite utilisée pour fabriquer un gel douche comprenant 10 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile d'amande douce selon le protocole décrit en introduction (tableau 3). La phase P'1 comprend 8 % en poids de Rheostyl™ 100 à 30 %.

On mesure pour chaque gel douche :

- la quantité de mousse, sa stabilité,
- le D50% et la polydispersité ((D90 % - D10 %) / D50 %) des gouttelettes d'huile dans le gel douche et
- la viscosité et la stabilité du gel douche.

5 Les résultats sont présentés dans le tableau 11, n.m signifie non mesurable et n/a signifie non applicable.

	GD4	GD5	GD6
Mousse (mL)	136	n.m	33
Stabilité de la mousse (%)	81	n.m	91
D50 % dans gel douche (µm)	n/a	23,8	3,1
Polydispersité gel douche	n/a	1,74	1,21
Viscosité 25°C, 6 tour/min (mPa.s)	10	10	25 000
Stabilité 1 mois 50°C	non	non	oui

Tableau 11

Pour le gel douche GD5, la mélange formé est instable et ne permet pas de mesure.

Exemple comparatif 2

10 Dans cet exemple comparatif, l'huile d'amande douce est introduite directement, sans étape préliminaire de fabrication d'une émulsion huile-dans-eau.

On prépare trois gels douche, GD7, GD8 et GD9, comprenant respectivement 0 %, 10 % ou 20 % en poids, par rapport au poids total de gel douche, d'huile d'amande douce selon le protocole décrit en introduction (tableau 3), mais en introduisant l'huile directement, c'est-à-dire sans mise en émulsion préalable. La phase P'1 comprend 8 % en poids de Rheostyl™ 100 à 30 %.

15

On mesure pour chaque gel douche :

- la quantité de mousse, sa stabilité,
- le D50% et la polydispersité ((D90 % - D10 %) / D50 %) des gouttelettes d'huile dans le gel douche et
- la viscosité et la stabilité du gel douche.

20

Les résultats sont présentés dans le tableau 12, n/a signifie non applicable.

	GD7	GD8	GD9
Teneur en huile	0%	10%	20%
Mousse (mL)	114	125	111
Stabilité de la mousse (%)	81	77	78
D50 % dans gel douche (µm)	n/a	3,6	4,1
Polydispersité gel douche	n/a	2,12	1,88
Viscosité 25°C, 6 tour/min (mPa.s)	4 400	7 660	8 240

Tableau 12

La distribution des gouttelettes d'huile est polydisperse.

25

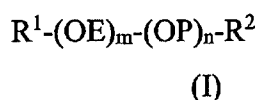
REVENDICATIONS

1. Formulation aqueuse lavante, rinçable à l'eau, comprenant :
 - a) au moins un copolymère anionique A choisi parmi un copolymère ASE, un
5 copolymère HASE et leurs combinaisons ;
 - b) 1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la formulation, d'au moins un composant huileux cosmétique B sous la forme de gouttelettes dispersées dans la phase aqueuse présentant une polydispersité, (D90 % - D10 %) / D50 %, inférieure à 1,7 ;
10 c) au moins un agent tensioactif C.
2. Formulation selon la revendication précédente, dans laquelle la polydispersité des gouttelettes du composant huileux B est inférieure à 1,6, avantageusement inférieure à 1,5.
15
3. Formulation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère anionique A est choisi parmi :
 - un copolymère ASE préparé par réaction de polymérisation :
 - o (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au
20 moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique ; et
 - o (a2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide
25 carboxylique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable ;
 - o (a4) éventuellement d'au moins un monomère comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et une fonction acide sulfonique ou acide phosphorique ;
 - o (a5) éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi un
30 hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)acrylate, un hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)méthacrylate et leurs combinaisons ;

- (a6) éventuellement d'au moins un monomère réticulant ou d'au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques ;
 - un copolymère HASE préparé par réaction de polymérisation :
 - (a1) d'au moins un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un monomère anionique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et au moins une fonction acide carboxylique ;
 - (a2) d'au moins un ester d'un composé dérivé d'un acide carboxylique comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable ; et
 - (a3) d'au moins un monomère hydrophobe associatif ;
 - (a4) éventuellement d'au moins un monomère comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable et une fonction acide sulfonique ou acide phosphorique ;
 - (a5) éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi un hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)acrylate, un hydroxy((C₁-C₆)-alkyle)méthacrylate et leurs combinaisons ;
 - (a6) éventuellement d'au moins un monomère réticulant ou d'au moins un monomère comprenant au moins deux insaturations oléfiniques et
 - et leurs combinaisons.
4. Formulation selon la revendication précédente, dans laquelle :
- le monomère anionique (a1) est choisi indépendamment parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, un sel d'acide maléique, un sel d'anhydride maléique, un sel d'acide itaconique, un sel d'acide crotonique et leurs combinaisons, bien plus préférentiellement l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou
 - le monomère (a2) est choisi indépendamment parmi un ester d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide

maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, de préférence un ester de l'acide acrylique ou un ester de l'acide méthacrylique, de préférence choisi parmi acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de propyle, acrylate de butyle, acrylate d'éthylhexyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de propyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate d'éthylhexyle et leurs combinaisons ou

- le monomère (a3) est un composé de formule (I) :



dans laquelle :

- m et n, identiques ou différents, représentent indépendamment 0 ou un nombre entier ou décimal inférieur à 150, m ou n est différent de 0,
- OE représente indépendamment un groupement $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$,
- OP représente indépendamment un groupement choisi parmi $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$,
- R^1 représente un groupement comprenant au moins une insaturation oléfinique polymérisable, de préférence un groupement acrylate ou un groupement méthacrylate et
- R^2 représente un groupement $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, un groupement phényl, un groupement polyphényl, de préférence un groupement $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupement $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ -alkyl, linéaire ou ramifié, ou un groupement comprenant 2 à 5 phényles ou un groupement tristyrylphényl ou un groupement pentastyrylcumylphényl ou

- le monomère (a4) est un composé choisi indépendamment parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide éthoxyméthacrylate sulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate hydroxyéthyl-acrylate phosphaté, hydroxypropyl-acrylate phosphaté, hydroxyéthylhexyl-acrylate phosphaté, hydroxyéthyl-méthacrylate phosphaté, hydroxypropyl-méthacrylate phosphaté, hydroxyéthylhexyl-méthacrylate phosphaté, leurs sels et leurs combinaisons ou

- le monomère (a5) est un composé choisi indépendamment parmi hydroxyéthyl-acrylate, hydroxypropyl-acrylate, hydroxyéthylhexyl-acrylate,

hydroxyéthyl-méthacrylate,
hydroxyéthylhexyl-méthacrylate.

hydroxypropyl-méthacrylate,

5. Formulation selon l'une des revendications précédentes, comprenant de 5 à 35 % en poids, avantageusement de 7 à 30 % en poids, par rapport à son poids total, de composant huileux cosmétique B.
5
6. Formulation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle :
 - le composant huileux cosmétique B est une huile, avantageusement une huile végétale ; ou bien
10
 - les gouttelettes du composant huileux cosmétique B ont avantageusement un D50 % inférieur à 50 μm , plus avantageusement inférieur à 30 μm , encore plus avantageusement inférieur à 10 μm , également avantageusement un D50 % supérieur à 0,1 μm , également plus avantageusement supérieur à 0,25 μm ou à 0,5 μm , également encore plus avantageusement supérieur à 1 μm , de préférence un D50 % allant de 0,1 à 50 μm , plus préférentiellement de 0,25 à 30 μm ou de 0,5 à 30 μm , bien plus préférentiellement de 1 à 10 μm .
15
7. Formulation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'agent tensioactif C est choisi parmi un agent tensioactif anionique, un agent tensioactif amphotère, un agent tensioactif non-ionique et leurs combinaisons.
20
8. Formulation selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un agent suspensivant, avantageusement choisi parmi un copolymère anionique réticulé, un carbomère, une gomme de xanthane et leurs combinaisons.
25
9. Formulation selon l'une des revendications précédentes, ayant un pH allant de 5 à 12, avantageusement de 5 à 8, plus avantageusement de 5 à 7, bien plus avantageusement de 5,5 à 7, encore plus avantageusement de 5,5 à 6,7.
30
10. Formulation selon l'une des revendications précédentes, qui est un gel douche ou un shampoing.

(a-i) mélanger au moins un copolymère anionique A choisi parmi un copolymère ASE, un copolymère HASE et leurs combinaisons et l'eau ;
puis

(a-ii) ajuster le pH du mélange obtenu à l'étape (a-i) à une valeur supérieure ou égale à 6,5.

5

14. Méthode selon la revendication 12 ou 13, comprenant préalablement à l'étape b), une étape (a') d'ajustement du pH de l'émulsion huile-dans-eau obtenue suite à l'étape a) à un pH allant de 5 à 12.

10

15. Méthode selon l'une des revendications 12 à 14, dans laquelle l'étape b) comprend une étape d'ajustement du pH de la formulation obtenue à un pH allant de 5 à 12.

15

16. Formulation lavante susceptible d'être obtenue par la méthode selon l'une des revendications 12 à 15, dans laquelle le composant huileux cosmétique B est sous la forme de gouttelettes dispersées dans la phase aqueuse et possédant une polydispersité, $(D90 \% - D10 \%) / D50 \%$, inférieure à 1,7, avantageusement inférieure à 1,6, plus avantageusement inférieure à 1,5.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/000108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A61K 8/06**(2006.01)i; **A61K 8/81**(2006.01)i; **A61Q 19/10**(2006.01)i

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)

A61K; A61Q

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017187123 A1 (PZ CUSSONS LTD [GB]) 02 November 2017 (2017-11-02) page 4, paragraph 3 - page 9, paragraph 1 page 11, last paragraph - page 14, paragraph 3; claims; examples A-E; table 1 page 17, paragraph 2 - paragraph 3	1-16
Y	FR 3057461 A1 (GUEYNE DABOVILLE NATHALIE [FR]) 20 April 2018 (2018-04-20) page 3, line 15 - page 6, line 31; tables 1,2	1-16
Y	WO 2006063730 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]; PAUL AMIT KUMAR [IN]) 22 June 2006 (2006-06-22) page 1, line 3 - line 14; examples II,VIII-X page 4, line 9 - page 15, line 6	1-16
Y	EP 1704852 A1 (OREAL [FR]) 27 September 2006 (2006-09-27) paragraph [0015]; claims	1-16
Y	US 2008187673 A1 (STANDKE BURKHARD [DE] ET AL) 07 August 2008 (2008-08-07) paragraph [0015] - paragraph [0071]; claims; examples 1-3	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

05 September 2019

Date of mailing of the international search report

17 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Loloiu, Teodora

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/000108

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017187123	A1	02 November 2017	AU	2017256894	A1	22 November 2018
				BR	112018071924	A2	05 February 2019
				CN	109414386	A	01 March 2019
				EP	3448353	A1	06 March 2019
				GB	2552400	A	24 January 2018
				JP	2019515037	A	06 June 2019
				US	2019133905	A1	09 May 2019
				WO	2017187123	A1	02 November 2017
FR	3057461	A1	20 April 2018	NONE			
WO	2006063730	A1	22 June 2006	CN	101080440	A	28 November 2007
				EP	1838761	A1	03 October 2007
				JP	2008523229	A	03 July 2008
				KR	20070097503	A	04 October 2007
				US	2007238829	A1	11 October 2007
				WO	2006063730	A1	22 June 2006
EP	1704852	A1	27 September 2006	AT	395903	T	15 June 2008
				EP	1704852	A1	27 September 2006
				ES	2308654	T3	01 December 2008
				FR	2883474	A1	29 September 2006
				JP	2006273854	A	12 October 2006
US	2008187673	A1	07 August 2008	CN	101115696	A	30 January 2008
				DE	102005004872	A1	10 August 2006
				DK	1843991	T3	07 December 2015
				EP	1843991	A1	17 October 2007
				HK	1117133	A1	22 June 2012
				US	2008187673	A1	07 August 2008
				WO	2006081892	A1	10 August 2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/000108

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61K8/06 A61K8/81 A61Q19/10 ADD.		
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) A61K A61Q		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2017/187123 A1 (PZ CUSSONS LTD [GB]) 2 novembre 2017 (2017-11-02) page 4, alinéa 3 - page 9, alinéa 1 page 11, dernier alinéa - page 14, alinéa 3; revendications; exemples A-E; tableau 1 page 17, alinéa 2 - alinéa 3 -----	1-16
Y	FR 3 057 461 A1 (GUEYNE DABOVILLE NATHALIE [FR]) 20 avril 2018 (2018-04-20) page 3, ligne 15 - page 6, ligne 31; tableaux 1,2 -----	1-16
Y	WO 2006/063730 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]; PAUL AMIT KUMAR [IN]) 22 juin 2006 (2006-06-22) page 1, ligne 3 - ligne 14; exemples II,VIII-X page 4, ligne 9 - page 15, ligne 6 -----	1-16
-/-		
☒ 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 5 septembre 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/09/2019
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Loloiu, Teodora

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 704 852 A1 (OREAL [FR]) 27 septembre 2006 (2006-09-27) alinéa [0015]; revendications -----	1-16
Y	US 2008/187673 A1 (STANDKE BURKHARD [DE] ET AL) 7 août 2008 (2008-08-07) alinéa [0015] - alinéa [0071]; revendications; exemples 1-3 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/000108

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017187123 A1	02-11-2017	AU 2017256894 A1 BR 112018071924 A2 CN 109414386 A EP 3448353 A1 GB 2552400 A JP 2019515037 A US 2019133905 A1 WO 2017187123 A1	22-11-2018 05-02-2019 01-03-2019 06-03-2019 24-01-2018 06-06-2019 09-05-2019 02-11-2017
FR 3057461 A1	20-04-2018	AUCUN	
WO 2006063730 A1	22-06-2006	CN 101080440 A EP 1838761 A1 JP 2008523229 A KR 20070097503 A US 2007238829 A1 WO 2006063730 A1	28-11-2007 03-10-2007 03-07-2008 04-10-2007 11-10-2007 22-06-2006
EP 1704852 A1	27-09-2006	AT 395903 T EP 1704852 A1 ES 2308654 T3 FR 2883474 A1 JP 2006273854 A	15-06-2008 27-09-2006 01-12-2008 29-09-2006 12-10-2006
US 2008187673 A1	07-08-2008	CN 101115696 A DE 102005004872 A1 DK 1843991 T3 EP 1843991 A1 HK 1117133 A1 US 2008187673 A1 WO 2006081892 A1	30-01-2008 10-08-2006 07-12-2015 17-10-2007 22-06-2012 07-08-2008 10-08-2006