

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 458 284

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 26150

(54) Compositions en bâton contre la transpiration.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). A 61 K 7/32.

(22) Date de dépôt 22 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 7 juin 1979, n° 46.591.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Joseph Woodward Keil.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention concerne des compositions en bâton (ou stick) contre la transpiration du type dit produisant une sensation sèche, comprenant une solution aqueuse d'un astringent dans une matrice solide 5 comprenant un liquide volatil insoluble dans l'eau et présentant de la stabilité en ce qui concerne la séparation à l'état fondu et de la stabilité en ce qui concerne les suintements à l'état solide.

Des compositions contre la transpiration sont 10 bien connues dans le domaine de la cosmétique. Ces compositions sont présentées sous la forme d'aérosols, de gels, de bâtons, de crèmes, de produits à pulvériser et de lotions et elles comprennent un astringent, comprenant typiquement un ou plusieurs sels de zirconium et/ou 15 sels d'aluminium, dans diverses formes telles qu'une poudre sèche, impalpable, une solution alcoolique ou une solution alcoolique ou une solution aqueuse. De ces diverses formes d'astringents, la solution aqueuse est connue comme étant la plus efficace contre la transpiration. 20

Toutefois, une composition contre la transpiration ayant l'eau comme phase continue, telle qu'une solution aqueuse d'un astringent, ou une émulsion du type huile-dans-eau de l'astringent, est moins avantageuse qu'une composition comprenant une poudre sèche ou une solution alcoolique parce qu'elle a tendance à produire une sensation de mouillé quand on l'applique sur la peau et qu'elle passe par un état poisseux durant la période de séchage après l'application. 25

30 Gee et autres, dans le brevet des E.U.A. N° 4.122.019, ont décrit des compositions du type eau-dans-huile ayant une large utilité et comprenant un copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène et un agent tensio-actif du type eau-dans-huile. Quand 35 elles sont préparées sous la forme d'une émulsion contre la transpiration d'une solution aqueuse d'un astringent, comme le chlorhydrate d'aluminium, émul-

sionnée dans une phase continue volatile non-aqueuse, les compositions de Gee et autres produisent une sensation sèche avantageuse quand elles sont appliquées sur la peau humaine et ne présentent pas l'effet humide et 5 poisseux noté ci-dessus.

La demanderesse, dans la demande de brevet français N° 79 26149 , déposée ce même jour pour "Compositions en émulsion contre la transpiration", décrit de nouvelles compositions contre la transpiration qui 10 ont une efficacité améliorée par rapport aux compositions contre la transpiration de Gee et autres et ne présentent pas l'effet humide et poisseux.

Bien que des compositions contre la transpiration du type eau-dans-huile comme celles de Gee et 15 autres et celles de la demande de brevet français précitée puissent être présentées sous diverses formes, telles que des lotions, des gels et des produits à pulvériser en utilisant des techniques bien connues, la préparation à partir d'elles de compositions formant des bâtons 20 qui ne se séparent pas à l'état fondu et qui se solidifient en donnant un bâton ne suintant pas n'a pas été complètement efficace en utilisant les enseignements classiques de la technique.

Des bâtons (ou sticks) cosmétiques, tels que 25 des bâtons contre la transpiration, sont préparés typiquement en préparant d'abord une composition fondue solidifiable comprenant tous les constituants et en coulant ensuite la composition fondue à la forme désirée et/ou dans un distributeur. Quand la composition fondue 30 est une émulsion, une mise en œuvre efficace de ce procédé exige que l'émulsion soit stable contre la séparation. De plus, le bâton résultant ne doit pas suinter, c'est-à-dire perdre du liquide. Le mélange usuel d'agents gélifiants individuels avec les compositions de Gee et autres et celles de la demande de brevet français précitée ne permet pas de satisfaire à 35 ces exigences.

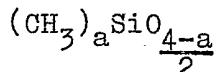
La présente invention a pour but de fournir des compositions en bâton contre la transpiration ne suintant pas du type eau-dans-huile. Elle a aussi pour but de fournir des compositions en émulsion contre la 5 transpiration du type eau-dans-huile qui sont stables à l'état fondu.

La présente invention permet d'atteindre ces buts, et d'autres qui seront évidents à la lecture de la présente description, en mélangeant un ensemble de 10 constituants pour formation de bâtons comprenant essentiellement un acide alcanoïque solide, comme de l'acide stéarique, et un ester cireux, tel que du blanc de baleine, contenant éventuellement jusqu'à trois parties en poids d'un alcool solide, comme de l'alcool stéarylique, pour chaque partie d'ester cireux, avec des constituants d'une émulsion contre la transpiration du type eau-dans-huile comprenant un copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène. L'acide alcanoïque solide est utilisé en quantités modérées pour régler la 15 cristallinité dans le bâton contre la transpiration et empêcher ainsi les suintements, tandis que l'esther cireux est utilisé en quantités suffisantes pour donner de la stabilité à la composition fondu.

Bien qu'on ne veuille pas être limité par 25 une théorie, on pense que la présente invention est efficace parce que l'acide alcanoïque solide et l'esther cireux, en plus du fait qu'ils fournissent l'action de solidification pour la formation des bâtons, remplissent aussi des fonctions supplémentaires. On pense que 30 l'acide alcanoïque solide sert d'agent tensio-actif auxiliaire du type eau-dans-huile tandis que l'esther cireux a une meilleure compatibilité avec l'agent tensio-actif principal du type eau-dans-huile, c'est-à-dire le copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène, 35 et avec le liquide volatil que les alcanols solides utilisés habituellement dans les compositions en bâtons.

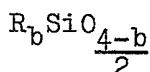
La présente invention concerne des compositions

en bâton contre la transpiration constituées essentiellement de (a) 30 à 60 parties en poids d'une solution aqueuse d'un astringent sous la forme d'une phase discontinue dispersée dans une matrice solide constituée essentiellement de (b) 18 à 30 parties en poids d'un liquide volatile ayant un point normal d'ébullition situé au-dessous de 250°C choisi parmi les fluides de méthylsiloxane ayant la formule de maille moyenne



10

dans laquelle a a une valeur moyenne de 2 à 3, inclusivement, et les fluides d'hydrocarbures paraffiniques, (c) 1 à 5 parties en poids d'au moins un acide alcanoïque solide ayant au moins 12 atomes de carbone par molécule, 15 (d) 1 à 5 parties en poids d'un copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène contenant au moins un segment polydiorganosiloxane constitué essentiellement de mailles siloxanes



20

où b a une valeur de 0 à 3, inclusivement, environ 2 radicaux R étant présents en moyenne par atome de silicium pour toutes les mailles siloxanes dans le copolymère, et R désigne un radical choisi parmi les radicaux 25méthyle, éthyle, vinyle, phényle et un radical divalent reliant un segment polyoxyalcoylène au segment polydiorganosiloxane, au moins 95% de tous les radicaux R étant les radicaux méthyle; et au moins un segment polyoxyalcoylène ayant une masse moléculaire moyenne d'au moins 1000 et 30 étant constitué de 0 à 50 moles pour cent de mailles polyoxypropylène et de 50 à 100 moles pour cent de mailles polyoxyéthylène, au moins une portion terminale du segment polyoxyalcoylène étant liée au segment polydiorganosiloxane, toute portion terminale du segment polyoxyalcoylène non liée au segment polydiorganosiloxane étant satisfaite par un radical de terminaison; le rapport en poids des segments polydiorganosiloxanes aux

segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère ayant une valeur comprise entre 2 et 8 et (e) 20 à 30 parties en poids d'un constituant choisi parmi au moins un ester cireux et un mélange de 1 partie en poids d'au moins un ester cireux avec jusqu'à 3 parties en poids d'au moins un alcool solide ayant au moins 12 atomes de carbone par molécule, le total de (a) plus (b) plus (c) plus (d) plus (e) étant de 100 parties en poids.

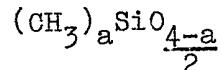
Le constituant (a) est une solution aqueuse de n'importe quel agent astringent contre la transpiration. Des exemples d'astrigents bien connus sont les sels d'aluminium, de hafnium et de zirconium, comme des halogénures d'hydroxyde de zirconyle, des sels complexes de zirconium-aluminium, le chlorure d'aluminium, le lactate de sodium et d'aluminium, des halogénures basiques d'aluminium comme $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, le bromure d'aluminium et les divers complexes d'eau, d'alcool ou de glycine correspondants.

La quantité d'astrigent qui est dissoute dans l'eau pour former le constituant (a) peut varier entre de larges limites et n'est pas critique; toutefois, il existe certaines limitations pratiques. D'une part, une composition efficace contre la transpiration doit contenir assez d'astrigent pour fournir une réduction de la transpiration, bien que des compositions contenant moins d'astrigent soient utiles comme compositions pour soins personnels. De préférence, la composition contre la transpiration comprend de 15 à 30% environ en poids d'astrigent. D'autre part, il est souhaitable que la composition contienne la quantité maximale d'eau qui est possible sans effet nuisible, pour des raisons économiques évidentes. Suivant l'astrigent particulier qui est utilisé, le constituant (a) peut être présent à des concentrations qui varient depuis des valeurs aussi faibles que de 1 partie en poids d'astrigent pour trois parties en poids d'eau jusqu'à une solution aqueuse saturée de l'astrigent. Compte tenu des

considérations d'économie et d'efficacité, un constituant (a) particulièrement utile est une solution aqueuse de chlorhydrate d'aluminium constituée de portions égales en poids d'eau et de chlorhydrate d'aluminium.

5 Le liquide volatil (b) est un fluide choisi parmi les fluides de méthylsiloxane, les fluides d'hydrocarbures paraffiniques et leurs mélanges, comme décrit plus en détail ci-après. Pour être utilisable comme fluide volatil pour une composition contre la transpiration, 10 le constituant (b) doit avoir un point d'ébullition au-dessous de 250°C environ sous la pression atmosphérique. Les fluides de méthylsiloxane et les fluides d'hydrocarbures paraffiniques remplissant cette condition ont aussi typiquement une viscosité à 25°C de moins 15 de 10 millipascals-secondes (mPa.s). Un millipascal-seconde est égal à 1 centipoise. Pour éviter un effet de refroidissement excessif pour l'utilisateur des compositions selon la présente invention, il est préféré qu'au moins une partie du liquide volatil ait un point 20 d'ébullition normal compris entre 100°C et 200°C.

Le fluide de méthylsiloxane volatil (b) a la formule de maille moyenne



25 dans laquelle a a une valeur moyenne de 2 à 3 et est constitué de mailles siloxanes choisies parmi les mailles $(CH_3)_3 SiO_{1/2}$, $(CH_3)_2 SiO_{2/2}$, $CH_3 SiO_{3/2}$ et $SiO_{4/2}$. De préférence, le fluide de méthylsiloxane volatil est constitué essentiellement de mailles diméthylsiloxane et, 30 éventuellement, de mailles triméthylsiloxane. Sont particulièrement intéressants en tant que liquide volatil (b) les siloxanes cycliques de la formule générale $\langle(CH_3)_2 SiO\rangle_x$ et les siloxanes linéaires de la formule générale $(CH_3)_3 SiO \langle(CH_3)_2 SiO\rangle_y Si(CH_3)_3$ et leurs 35 mélanges, où x est un nombre entier de 3 à 6 et y est un nombre entier de 0 à 4. Un fluide de méthylsiloxane particulièrement préféré est un mélange de tels siloxanes

cycliques dont une portion majeure est formée du tétramère ($x = 4$).

Des fluides d'hydrocarbures paraffiniques utilisables comme constituant (b) dans ces compositions cor-
5 respondent à la formule de maille moyenne C_nH_{2n+2} , où n est un nombre entier ayant une valeur inférieure à 15. Un fluide d'hydrocarbures paraffiniques particulièrement utilisable est une isoparaffine d'une haute pureté, vendue par Exxon Corporation sous la marque Isopar®.

10 Le fluide volatil, autre un fluide de méthylsiloxane ou un fluide d'hydrocarbure paraffinique, peut être aussi un mélange quelconque d'un tel fluide de méthylsiloxane et d'un tel fluide paraffinique, comme un mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'hexane
15 ou de décaméthylcyclopentasiloxane et de butane ou un mélange de deux ou plus de ces cyclosiloxanes et d'une ou plusieurs paraffines.

Des fluides de méthylsiloxane et des hydrocarbures paraffiniques utilisables comme fluide volatil
20 (b) dans les compositions selon la présente invention sont bien connus dans la technique des produits chimiques et la technique des polymères; beaucoup sont disponibles dans le commerce.

Le constituant (c) est un constituant stabilisant pour bâtons choisi parmi les acides alcanoïques solides ayant au moins 12 atomes de carbone par molécule. Par "solide", on veut dire que l'acide alcanoïque a un point de fusion au-dessus de 20°C et de préférence au-dessus de 40°C.

30 Le constituant (c) est choisi, de préférence, dans le groupe des acides alcanoïques solides qui sont largement utilisés dans l'industrie des cosmétiques, comme l'acide palmitique et l'acide stéarique. Le constituant (c) peut être un seul acide alcanoïque ou un
35 mélange de deux acides alcanoïques ou plus et peut être d'origine synthétique et/ou naturelle.

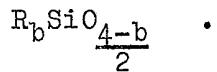
Il y a lieu de noter que, bien que de nombreux acides alcanoïques ayant 12 atomes de carbone ou plus puissent être préparés dans une forme sensiblement pure, ils sont habituellement utilisés dans l'industrie des cosmétiques sous la forme de mélanges. Par exemple, l'acide stéarique est principalement $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, mais, suivant son procédé de préparation, il contient en mélange des quantités variables d'acide palmitique. Des quantités de l'ordre de traces d'autres composés formés comme sous-produits tels que des acides éthyléniquement non-saturés, des graisses et des huiles peuvent aussi être présentes. Pour les buts de la présente invention, le constituant (c) est à raison de plus de 95% en poids et, de préférence, à raison de plus de 99% en poids un acide alcanoïque solide ayant une moyenne d'au moins 12 atomes de carbone par molécule.

Le constituant (c) est appelé constituant stabilisant pour bâtons parce que son omission des compositions de l'invention donne un bâton cristallin contre la transpiration qui suinte, c'est-à-dire perd du fluide.

Le constituant (d) est un copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène contenant au moins un segment polydiorganosiloxane et au moins un segment polyoxyalcoylène. Les segments polyoxyalcoylènes peuvent être liés aux segments polydiorganosiloxanes par des liaisons silicium-oxygène-carbone et/ou par des liaisons silicium-carbone. Bien que le constituant (d) ne soit pas soluble dans l'eau et ne soit donc pas soumis à une hydrolyse violente dans les compositions selon la présente invention, il est préféré que le copolymère (d) ait la liaison silicium-carbone au lieu de la liaison plus hydrolysable silicium-oxygène-carbone pour relier les segments polyoxyalcoylènes aux segments polydiorganosiloxanes.

Les segments polydiorganosiloxanes du copolymère (d) sont constitués essentiellement de mailles siloxanes qui sont reliées entre elles par des liaisons

Si-O-Si et qui ont la formule



La valeur de b peut aller de 0 à 3 pour ces mailles
 5 siloxanes avec la condition qu'il doit y avoir une moyenne d'environ 2, c'est-à-dire de 1,9 à 2,1 radicaux R pour chaque atome de silicium dans le copolymère.
 Des mailles siloxanes utilisables sont ainsi $R_3 SiO_{1/2}$,
 $R_2 SiO_{2/2}$, $RSiO_{3/2}$ et $SiO_{4/2}$ prises en quantités
 10 molaires telles que b ait une valeur moyenne de 2 environ dans le copolymère. Ces mailles siloxanes peuvent être disposées d'une manière linéaire, cyclique et/ou ramifiée.

Les radicaux R du copolymère (d) peuvent être
 15 n'importe quel radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle, vinyle, phényle et un radical divalent reliant un segment polyoxyalcoylène au segment polydiorganosiloxane. Au moins 95% de tous les radicaux R dans le copolymère (d) sont des radicaux
 20 méthyle; de préférence, il y a au moins un radical méthyle lié à chaque atome de silicium dans (d). De préférence, les radicaux R divalents ne contiennent pas plus de 6 atomes de carbone. Des exemples de radicaux R divalents sont $-O-$, $-C_m H_{2m} O-$, $-C_m H_{2m}-$ et
 25 $C_m H_{2m} CO_2-$, où m est un nombre entier plus grand que zéro.

On donne ci-après des exemples des mailles siloxanes qui constituent les segments polydiorganosiloxanes du copolymère (d), où Me désigne un groupe
 30 méthyle et Q désigne le radical divalent R et le segment polyoxyalcoylène lié : des mailles $R_3 SiO_{1/2}$ comme $Me_3 SiO_{1/2}$, $Me_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $Me_2(C_6H_5)SiO_{1/2}$, $Me(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $Me_2(CH_3CH_2)SiO_{1/2}$, $Me_2QSiO_{1/2}$, $MeQ_2SiO_{1/2}$, $Q_3 SiO_{1/2}$, $Q_2(CH_3CH_2)SiO_{1/2}$, et
 35 $Me(C_6H_5)(Q)SiO_{1/2}$; des mailles $R_2 SiO_{2/2}$ comme $Me_2 SiO_{2/2}$, $Me(C_6H_5)SiO_{2/2}$, $Me(CH_2=CH)SiO_{2/2}$, $(C_6H_5)_2 SiO_{2/2}$, $MeQSiO_{2/2}$, et $Q(C_6H_5)SiO_{2/2}$; des mailles

$\text{RSiO}_{3/2}$ comme $\text{MeSiO}_{3/2}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$, $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2}$,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$ et $\text{QSiO}_{3/2}$ et des mailles $\text{SiO}_{4/2}$.

Il y a lieu de comprendre que le copolymère (d) peut comprendre un ou plusieurs des segments poly-
5 diorganosiloxanes. Le nombre et la masse moléculaire moyenne des segments polydiorganosiloxanes dans le copolymère sont en relation avec le rapport en poids désiré, comme décrit ci-après, de ces segments dans le copolymère. De préférence, le copolymère (d) comprend un
10 seul segment polydiorganosiloxane auquel sont liés un ou plusieurs segments polyoxyalcoylènes.

Les segments polyoxyalcoylènes du copolymère (d) sont constitués essentiellement de mailles oxyéthylène de la formule $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, seules ou en combinaison avec 15 des mailles oxypropylène de la formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, la moitié au moins, en moyenne, des mailles oxyalcoylène dans les segments polyoxyalcoylènes étant des mailles oxyéthylène. Des émulsions appropriées selon la présente invention ne sont pas formées quand les segments poly-
20 oxyalcoylènes contiennent plus de 50 moles pour cent de la maille oxypropylène relativement hydrophobe. Les segments polyoxyalcoylènes correspondent ainsi à la formule $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_p[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-]_q$, et dans ces segments les mailles oxyalcoylènes peuvent être dispo-
25 sées d'une manière appropriée quelconque, comme au hasard, de manière alternée et en séquences. Les valeurs moyennes de p et q sont telles que $p > q$ et la somme de $p + q$ est suffisante pour donner une masse moléculaire moyenne d'au moins 1 000 pour les segments polyoxyalcoy-
30 lènes. De préférence, la masse moléculaire moyenne des segments polyoxyalcoylènes a une valeur comprise entre 1500 et 5000.

Les segments polyoxyalcoylènes du copolymère (d) sont liés aux segments polydiorganosiloxanes du copolymère par au moins une position terminale du segment polyoxyalcoylène, cette liaison ayant lieu au moyen d'un radical R divalent, décrit ci-dessus.

Il y a lieu de comprendre que cette liaison peut avoir lieu par les deux portions terminales du segment polyoxyalcoylène dans les copolymères comprenant plus d'un segment polydiorganosiloxane. Toute portion terminale du

5 segment polyoxyalcoylène du copolymère (d) qui n'est pas liée à un segment polydiorganosiloxane est satisfait par un radical de terminaison. Le type de ce radical de terminaison n'est pas critique et il peut être monovalent, terminant ainsi un seul segment polyoxyalcoylène,
10 ou polyvalent, terminant ainsi plus d'un segment polyoxyalcoylène. Ces radicaux de terminaison sont constitués d'atomes choisis parmi ceux de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Des exemples du radical de terminaison sont les suivants : hydrogène; hydroxyle; alcoyle, comme méthyle, éthyle, propyle, butyle; benzyle; aryle, comme phényle; alcoxy, comme méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy; benzyloxy; aryloxy, comme phénoxy; alcényloxy, comme vinyloxy et allyloxy; acyloxy, comme acétoxy, acryloxy et propionoxy; et amino, comme diméthylamino.

20 Le nombre et les masses moléculaires moyennes des segments dans le copolymère (d) sont tels que le rapport en poids des segments polydiorganosiloxanes aux segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère (d) ait une valeur comprise entre 2/1 et 8/1, de préférence entre 2,5/1 et 4,0/1. Ce rapport en poids assurera que le copolymère (d) ait une solubilité préférentielle dans le liquide volatil, condition nécessaire pour la formation d'émulsions stables du type eau-dans-huile selon la présente invention.

30 Le rapport en poids des segments polydiorganosiloxanes aux segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère (d) est calculé d'après le poids total de polydiorganosiloxane et le poids total de polyoxyalcoylène qui sont liés dans la copolymérisation. Par exemple, si 35 100 parties en poids de polydiorganosiloxane sont liées complètement par un processus d'addition, qui implique des atomes hydrogène liés au silicium, avec 20 parties

en poids de polyoxyalcoylène, le rapport en poids du copolymère résultant a une valeur de 5. Evidemment, si cette liaison complète est réalisée par une réaction de déplacement, faisant intervenir un radical hydrolysable 5 lié au silicium et entraînant la formation d'un sous-produit, le rapport en poids du polydiorganosiloxane au polyoxyalcoylène dans le copolymère résultant peut ne pas être identique au rapport en poids des corps en réaction correspondants, en raison de la perte du poids des 10 groupes déplacés. L'erreur introduite dans le calcul de ce rapport en poids en négligeant la perte de ces groupes déplacés est habituellement insignifiante. C'est-à-dire que le rapport en poids du polydiorganosiloxane au polyoxyalcoylène dans le copolymère (d) peut 15 être calculé d'après le poids des corps en réaction qui réagissent pour former le copolymère ou ce rapport en poids peut être déterminé par analyse appropriée du copolymère résultant lui-même. Des techniques analytiques utilisables comme l'analyse élémentaire, la spectroscopie 20 pie de résonance magnétique nucléaire, l'analyse des substituants sur le silicium et la spectroscopie infrarouge peuvent être trouvées dans "Analysis of Silicones", A. Lee Smith, Ed., John Wiley and Sons, New York, E.U.A., 1974.

25 Ici, le terme copolymère désigne un arrangement séquencé de segments comme représenté par les formules $(AB)_c$, $A(BA)_c$ et $B(AB)_c$ ou un arrangement pendant de segments comme $(AB_d)_c$ ou des combinaisons de ces arrangements, où A représente un segment polydiorganosiloxane, B représente un segment polyoxyalcoylène et c et d sont des nombres entiers plus grands que zéro et plus grands que 1, respectivement.

Les copolymères (d) peuvent être préparés par des modifications des procédés bien connus décrits dans 35 la technique des copolymères polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène. Les brevets suivants décrivent la préparation de copolymères polydiorganosiloxane-polyoxy-

alcoylène : brevets des E.U.A. N° 2.868.824 (Haluska), 3.172.899 (Bailey), 3.234.252 (Pater), 3.174.987 (Simmller et autres), 3.562.786, 3.600.418 et 3.629.308 (Bailey et autres), 3.629.165 (Holdstock), 4.122.029 (Gee et autres), et le brevet des E.U.A. redélivré N° 25.727 (Haluska).

Il y a lieu de comprendre que les groupes réactionnels liés au silicium comme l'hydrogène lié au silicium pour des réactions d'addition ou les radicaux hydrolysables liés au silicium pour des réactions de déplacement ont de préférence complètement réagi dans la préparation du copolymère, mais que des quantités de l'ordre de traces de ces groupes réactionnels peuvent échapper à la réaction avec le polyoxyalcoylène et peuvent être présentes dans le copolymère (d).

Le constituant (e) est un constituant stabilisateur d'émulsion choisi parmi les esters cireux et leurs mélanges avec des quantités limitées d'alcanols solides ayant au moins 12 atomes de carbone par molécule.

Le constituant (e) est appelé constituant stabilisateur d'émulsion parce que son omission des compositions selon la présente invention ou sa dilution avec plus de trois parties d'alcanol solide par partie d'ester cireux donne une composition fondue qui présente très peu de résistance à la séparation à l'état fondu.

Par "ester cireux", on désigne des composés de la formule $C_eH_{2e+1}CO_2C_fH_{2f+1}$ dans laquelle e et f ont des valeurs telles que l'ester soit une matière solide au-dessous de 20°C et de préférence au-dessous de 40°C. De préférence, l'ester cireux est choisi dans le groupe des esters cireux qui sont largement utilisés dans la technique des cosmétiques, comme le blanc de baleine, le palmitate de cétyle, le palmitate de stéaryl, la cire d'abeilles et le palmitate de myricyle.

L'ester cireux peut être un seul ester cireux ou un mélange de deux ou plus de tels esters cireux et peut être d'origine synthétique et/ou naturelle.

Il y a lieu de noter que, bien que de nombreux esters cireux puissent être préparés dans une forme sensiblement pure, ils sont habituellement utilisés dans l'industrie des cosmétiques sous la forme de mélanges.

5 Par exemple, le blanc de baleine naturel est principalement du palmitate de cétyle; toutefois, il contient de petites quantités d'alcool cétylique, d'esters des acides laurique, stéarique et myristique et d'esters d'alcools supérieurs. Des quantités de l'ordre de traces d'autres 10 esters peuvent aussi être présentes, comme des esters d'acides oléfiniquement non-saturés à chaîne longue, d'acides dicarboxyliques et d'hydroxy-acides.

La dureté des compositions en bâton selon la présente invention, qui a une influence sur le glissement, c'est-à-dire sur la facilité d'application, et 15 la quantité de matière déposée, c'est-à-dire la vitesse d'application, à partir du bâton, est en relation directe avec, entre autres paramètres, le point de fusion de l'ester cireux. Pour une quantité de matière déposée et 20 un glissement avantageux, l'ester cireux a de préférence un point de fusion compris entre 20°C et 60°C; toutefois, des esters cireux d'un point de fusion plus élevé peuvent être mélangés avec lui en petites quantités, en particulier quand on règle encore la dureté du bâton 25 en faisant varier d'autres paramètres qui ont une influence directe sur la dureté, comme la quantité et le point de fusion de tout alcool qui peut être mélangé avec l'ester cireux et la quantité totale de constituant (e) qui est présente dans la composition.

30 Le constituant (e) peut consister uniquement en un ester cireux ou l'ester cireux peut être mélangé avec jusqu'à 3 parties en poids, pour chaque partie en poids de l'ester cireux, d'un alcool solide ayant au moins 12 atomes de carbone par molécule. La stabilité 35 de la composition fondu, dont il a été question ci-dessus, n'est pas obtenue quand ce rapport en poids de l'alcool solide à l'ester cireux est notablement su-

périeur à 3. Tout alcanol solide qui est présent dans l'ester cireux, comme les quantités d'alcool cétylique présentes comme impureté, contribue à la valeur de ce rapport.

5 Par "solide", on veut dire que l'alcanol a un point de fusion au-dessus de 20°C, mais de préférence pas au-dessus de 60°C. De préférence, tout alcanol qui est utilisé est choisi parmi les alcanols qui sont largement utilisés dans l'industrie des cosmétiques, comme 10 l'alcool laurylique, l'alcool myristylique, l'alcool cétylique et l'alcool stéarylique.

Les compositions selon la présente invention sont constituées essentiellement de 30 à 60 parties en poids de la solution aqueuse d'un astringent (a), 15 dispersées dans 40 à 70 parties en poids d'une matrice solide constituée essentiellement des constituants (b) à (e), le total de la solution aqueuse et de la matrice solide étant de 100 parties en poids. Dans un mode de réalisation préféré, la solution aqueuse d'astrin-20 gent est constituée d'un mélange 50/50 en poids d'eau et de chlorhydrate d'aluminium et représente de 40 à 50 parties en poids des 100 parties en poids des compositions selon la présente invention.

La matrice solide, présente à raison de 40 à 25 70 parties en poids pour 100 parties en poids du constituant aqueux (a) plus la matrice, est constituée essentiellement de 18 à 30 parties en poids du liquide volatil (b), de 1 à 5 parties en poids du copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène, et (d) de 21 à 30 35 parties en poids du mélange de constituants formateurs de bâtons (c) plus (e). Dans le mode de réalisation préféré ci-dessus, la matrice solide est présente à raison de 50 à 60 parties en poids.

Le mélange de constituants formateur de bâton 35 est constitué essentiellement de 1 à 5, de préférence 2 à 4 parties en poids de l'acide alcanoïque solide (c), et de 20 à 30 parties en poids du constituant (e),

c'est-à-dire l'ester cireux ou son mélange avec un alcool solide, et est présent à raison de 21 à 35 parties en poids pour 100 parties en poids des constituants (a) à (e).

5 La dureté de la composition en bâton contre la transpiration selon la présente invention est accrue avec des quantités croissantes du constituant (e) et par accroissement du rapport en poids de l'alcool solide à l'ester cireux dans le constituant (e) dans les limites indiquées ci-dessus. Cette dureté est réduite avec 10 des quantités croissantes de l'acide alcanoïque solide.

La stabilité contre la séparation de l'émulsion fondue du type eau-dans-huile à partir de laquelle la composition en bâton contre la transpiration est 15 coulée est en relation directe avec la quantité d'ester cireux qui est présente dans les compositions selon la présente invention.

Les compositions selon la présente invention peuvent comprendre aussi de petites quantités de constituants non-essentiels qui sont utilisés en cosmétique. 20

Des exemples de ces constituants sont des colorants; des parfums; des agents de réglage de la viscosité, tels que des solvants ou des agents épaississants pour la phase continue; et des organopolysiloxanes non-volatils, tels que des polydiméthylsiloxanes ayant 25 une viscosité comprise entre 10 et 10 000 millipascals-secondes à 25°C, et des agents tensio-actifs, comme ceux utilisés dans les compositions de Gee et autres, brevet des E.U.A. N° 4.122.029, et dans celles de la 30 demande de brevet français précitée.

Le procédé de préparation des compositions en bâton contre la transpiration selon la présente invention n'est pas critique et peut se mettre en oeuvre d'une manière appropriée quelconque. Le meilleur 35 procédé de préparation couramment connu consiste à former une solution chaude (60-75°C) des quantités appropriées des constituants (b) à (e) et à émulsionner

ensuite dans cette solution une quantité appropriée de constituant (a) chaud en utilisant des techniques normales d'émulsionnement. Les constituants non-essentiels peuvent être mélangés au moment approprié. L'émulsion 5 résultante présente une stabilité de longue durée aux températures couramment utilisées durant la préparation, le stockage et la coulée de l'émulsion. Au refroidissement, l'émulsion se solidifie en formant un bâton contre la transpiration, uniforme et ne suintant pas, 10 du type produisant une sensation sèche.

Pour permettre à l'homme de l'art de mieux comprendre comment la présente invention peut être mise en œuvre, les constituants et exemples particuliers suivants sont décrits à titre d'illustration et non pour 15 limiter l'invention. Tous les pourcentages et toutes les parties sont en poids et toutes les pressions sont en kilopascals.

Copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène - Le copolymère polydiorganosiloxane-polyoxy-20 alcoylène qui est utilisé dans les exemples suivants et appelé "Copolymère" dans le Tableau est préparé à partir d'un polydiméthylsiloxane à groupes terminaux triméthylsiloxanes ayant une masse moléculaire de 30 000 environ et ayant une moyenne d'environ 4 de ses mailles 25 diméthylsiloxanes remplacées par des mailles méthylhydrogénosiloxanes, et un copolymère polyglycol équimolaire statistique d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant une masse moléculaire moyenne de 2550 environ et ayant des groupes terminaux allyloxy sur 30 une extrémité et des groupes terminaux acétoxy sur l'autre extrémité. On mélange 220 grammes du siloxane, 80,76 grammes du polyglycol et 75,19 grammes d'isopropanol et le mélange est chauffé au reflux sous azote sec dans un ballon et la solution résultante est 35 :catalysée avec $0,15 \text{ cm}^3$ d'une solution molaire de H_2PtCl_6 dans de l'isopropanol. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant une heure et ensuite

dévolatilisé à 110°C sous une pression de 1,33 kilopascal. Le produit copolymère polydiméthylsiloxane-polyoxyalcoylène a un rapport en poids siloxane/oxyalcoylène d'environ 2,7/1 et des radicaux divalents $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ reliant la portion polyoxyalcoylène à la portion polydiméthylsiloxane au moyen d'une liaison silicium-carbone.

5 Liquide volatil - Le liquide volatil qui est utilisé dans les exemples suivants et désigné par "Liquide volatil" dans le tableau est un mélange disponible dans le commerce d'une quantité majeure d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de quantités mineures de diméthylsiloxanes cycliques plus gros.

10 Astringent - L'ingrédient astringent contre la transpiration qui est utilisé dans les exemples suivants et désigné par "50% ACH" dans le Tableau est une solution à 50% en poids de chlorhydrate d'aluminium dans l'eau.

15 Blanc de baleine - Deux types de blanc de baleine synthétique ont été utilisés dans les compositions. Le blanc de baleine (A) est un blanc de baleine synthétique ayant un intervalle de fusion de 51 à 55°C, un indice d'iode ne dépassant pas 1,0 et un indice de saponification compris entre 109 et 117 et contenant les mêmes constituants que le blanc de baleine naturel. Le blanc de baleine (B) est un blanc de baleine synthétique qui satisfait 20 aux spécifications américaines National Formulary (N.F.) et a un intervalle de fusion de 43 à 47°C, un indice d'iode ne dépassant pas 1,0 et un indice de saponification compris entre 109 et 117.

25 Compositions - Les compositions indiquées dans le Tableau ont été préparées en dissolvant 1 partie du copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène dans 9 parties du mélange liquide volatil de polydiméthylsiloxanes cycliques pour former une solution de réserve et en mélangeant avec une portion appropriée de cette 30 solution de réserve, à 60-75°C, les quantités indiquées d'acide stéarique, de blanc de baleine et d'alcool solide et assez de liquide volatil supplémentaire pour obtenir 35

- les quantités totales de constituants indiquées dans le Tableau. La quantité indiquée de 50% ACH chaud a été ajoutée ensuite lentement au mélange chaud des constituants (b) à (e) tandis que ce mélange était agité dans un homo-
5 généiseur du commerce. L'émulsion résultante a été qualifiée d' "excellente" à "instable" d'après un examen visuel de son degré de "couleur", c'est-à-dire de son opalescence. Les émulsions instables n'ont pas de "couleur".
- 10 Les compositions fondues ont été versées dans un moule à bâtons et on les a laissé refroidir à la température ambiante. Les bâtons qui cristallisent au refroidissement laissaient aussi fuir un liquide, c'est-à-dire suintaient. Les bâtons qui formaient une matrice
15 solide non-cristalline étaient secs, c'est-à-dire ne suintaient pas. On a encore classé les bâtons secs, qualitativement, en ce qui concerne la dureté, en les frottant sur le côté palmaire du poignet et en notant le glissement et le dépôt de matière qui se
20 produisait.

TABLEAU
Constituants - Parties

Propriétés

Numéro de la compo- sition (1)	ACh	50 % liquide volatil	Acide stéa- rique	Copoly- mère	Blanc de baleine(2)	Alcool stéaryl- lique	Emulsion		Bâton
1	50	26,00	2,5	1,50	20,00(A)	0	Excellent	sec	
2	50	23,75	2,5	1,25	22,50(A)	0	Excellent	Sec, très dur	
3	50	23,75	2,5	1,25	11,25(A)	11,25	Bonne	Sec, ferme	
4	50	23,75	2,5	1,25	5,70(A)	16,80	Acceptable	Sec, assez dur	
5	50	23,75	2,5	1,25	22,50(B)	0	Excellent	Sec, très mou	
6	50	23,75	2,5	1,25	11,25(B)	11,25	Bonne	Sec, assez mou	
7	50	23,75	2,5	1,25	5,70(B)	16,80	Acceptable	Sec, ferme	
8	50	21,25	2,5	1,25	25,00(B)	0	Excellent	Sec	
9a	50	23,75	0	1,25	25,00(A)	0	Excellent	Suintant	
9b	50	23,75	2,5	1,25	0	22,5(3)	Instable	Sec	
9c (4)	50	26,00	0	1,50	21,50(A)	0	Acceptable	Suintant	

(1) Les compositions 9a, 9b, 9c sont présentées à des fins de comparaison seulement.

(2) (A) Blanc de baleine synthétique, point de fusion 51-55°C;

(B) Blanc de baleine synthétique N.F., point de fusion 43-47°C.

(3) Alcool cétylique

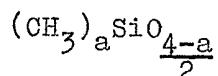
(4) contient aussi 1,5 partie d'agent tensio-actif eau-dans-huile ayant une valeur d'équilibre hydrophile-lipophile de 8,6

REVENDICATIONS

1. Une composition en bâton contre la transpiration, caractérisée en ce qu'elle est constituée essentiellement de

5 (a) 30 à 60 parties en poids d'une solution aqueuse d'un agent astringent sous la forme d'une phase discontinue, dispersée dans une matrice solide constituée essentiellement de

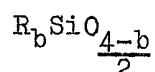
10 (b) 18 à 30 parties en poids d'un liquide volatil ayant un point d'ébullition normal au-dessous de 250°C choisi parmi les fluides de méthylsiloxane ayant la formule de maille moyenne



15 dans laquelle a a une valeur moyenne de 2 à 3, inclusivement, et les fluides d'hydrocarbures paraffiniques,

(c) 1 à 5 parties en poids d'au moins un acide alcanoïque solide ayant au moins 12 atomes de carbone par molécule,

20 (d) 1 à 5 parties en poids d'un copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène contenant au moins un segment polydiorganosiloxane constitué essentiellement de mailles siloxanes



25 où b a une valeur de 0 à 3, inclusivement, environ 2 radicaux R en moyenne étant présents par atome de silicium pour toutes les mailles siloxanes dans le copolymère, et R désigne un radical choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, vinyle, phényle et un radical divalent reliant un segment polyoxyalcoylène au segment polydiorganosiloxane, au moins 95% de tous les radicaux R étant des radicaux méthyle; et au moins un segment polyoxyalcoylène ayant une masse moléculaire moyenne d'au moins 1000 et 30 étant constitué de 0 à 50 moles pour cent de mailles polyoxypropylène et de 50 à 100 moles pour cent de mailles polyoxyéthylène, au moins une portion terminale du seg-

ment polyoxyalcoylène étant liée au segment polydiorganosiloxane, toute portion terminale du segment polyoxyalcoylène non liée au segment polydiorganosiloxane étant satisfaite par un radical de terminaison; le rapport 5 en poids des segments polydiorganosiloxanes aux segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère ayant une valeur comprise entre 2 et 8,

(e) 20 à 30 parties en poids d'un constituant choisi dans le groupe constitué par au moins un ester 10 cireux et un mélange d'une partie en poids d'au moins un ester cireux avec jusqu'à 3 parties en poids d'au moins un alcanol solide ayant au moins 12 atomes de carbone par molécule, le total de (a) plus (b) plus (c) plus (d) plus (e) étant de 100 parties en poids.

15 2. Une composition en bâton contre la transpiration selon la revendication 1, caractérisée en ce que le constituant (c) est de l'acide stéarique et représente de 2 à 4% en poids du poids total des constituants (a) à (e), et le constituant (e) représente de 20 à 25% en 20 poids du total des constituants (a) à (e) et est constitué de 75 à 100% en poids de blanc de baleine et de jusqu'à 25% en poids d'alcool stéarylque, par rapport au poids de (e).

3. Une composition en bâton contre la transpiration 25 selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le liquide volatil est un mélange de diméthylsiloxanes cycliques dont une proportion majeure est de l'octaméthylcyclotétrasiloxane.

4. Une composition en bâton contre la transpiration 30 selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la solution aqueuse d'un astringent est constituée de poids égaux d'eau et de chlorhydrate d'aluminium et constitue de 40 à 50% en poids du poids total des constituants (a) à (e).