(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 889 062**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **03 15281**

(51) Int Cl[8] : **A 61 K 8/81** (2006.01), A 61 Q 5/12, 19/10

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 23.12.03.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 02.02.07 Bulletin 07/05.

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

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

(71) **Demandeur(s) :** *RHODIA CHIMIE Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** SEIGNEURIN ALINE et FOUCAULT CAROLE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

(54) COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN COPOLYMERE AMPHOLYTE.

(57) La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques, plus particulièrement pour le traitement de la peau ou des cheveux, comprenant un copolymère artificiel ampholyte. L'invention concerne également l'utilisation du polymère dans des compositions cosmétiques. Le polymère comprend des unités dérivant d'un monomère polycationique et des unités dérivant d'un monomère à caractère acide.

FR 2 889 062 - A1

Composition cosmétique comprenant un copolymère ampholyte

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques, plus particulièrement pour le traitement de la peau ou des cheveux, comprenant un copolymère artificiel ampholyte. L'invention concerne également l'utilisation du polymère dans des compositions cosmétiques.

On cherche, dans les compositions cosmétiques destinées au traitement de la peau ou des cheveux, destinées à être appliquées et rincées, comme les shampoings ou les gel-douche, à optimiser certaines propriétés comme la viscosité, la transparence, le dépôt de matière (effet conditionneur), et/ou, plus généralement, à optimiser des effets cosmétiques tels la douceur, la souplesse, le démêlage, la brillance, l'aptitude au coiffage sur cheveux secs ou mouillés. Bien entendu, outre les effets apportés par les ingrédients, on cherche également des formulations faciles à préparer, faciles mettre en œuvre, et suffisamment stables.

Il a ainsi été proposé d'utiliser dans des formulations destinées à être rincées des dérivés de polymères naturels, comme le des dérivés cationiques du guar ou de la cellulose.

Il a également été proposé d'utiliser des copolymères synthétiques comprenant des unités cationiques (ou potentiellement cationiques), des unités anioniques, et éventuellement des unités neutres. Ainsi, il a été proposé d'utiliser dans certaines formulations:

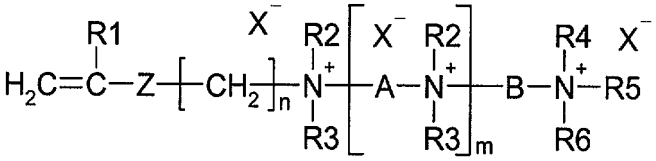
- des copolymères dérivant d'acide acrylique (AA, 2 à 40% en poids) et de chlorure de chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC, 60 à 90% en poids), par exemple dans les documents EP 269243 et EP 266111, EP 521748, un polymère commercial étant le Merquat 280 commercialisé par Calgon
- des copolymères dérivant d'acide acrylique (AA, 35 % en nombre), de chlorure de chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC, 30% en nombre), et d'acrylamide (AM, 35% en nombre), par exemple dans les documents EP 522755, EP 522756 et EP 1115370, un polymère commercial étant le Merquat plus 3330 commercialisé par Calgon,
- des copolymères dérivant d'acide acrylique (AA), de chlorure de methacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC) et d'acrylate d'alkyl, par exemple décrits dans les documents EP 522756 et EP 1115370, un polymère commercial étant le Merquat 2001 commercialisé par Calgon. (AA/MAPTAC/Acrylate de méthyl).

On cherche toujours à proposer de nouvelles compositions cosmétiques destinées à être rincées présentant des qualités améliorées en matière de stabilité et/ou de simplification des formulations et/ou de transparence et/ou de qualités cosmétiques (mentionnées ci-dessus) et/ou de dépôt de matière (dépôt d'un polymère portant des charges cationiques ou dépôt d'autres matières comme des huiles minérale, végétales ou synthétiques, par exemples de huiles silicones).

A cet effet, l'invention propose une composition cosmétique comprenant de l'eau, un tensioactif et un copolymère ampholyte comprenant des unités (c) cationiques et des unités (a) anioniques ou susceptibles d'être anioniques, caractérisée en ce que:

- le polymère comprend:

  - 0,1 à 50% en nombre d'unités (c), dérivant de la polymérisation d'au moins un composé monomère (c) de formule générale I :



dans laquelle:

- R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle ;
- R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, identiques ou différents, sont des groupes alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, linéaires ou ramifiés en C_1-C_6, de préférence en C_1-C_4,
- m est un nombre entier de 0 à 10, de préférence de 0 à 2 ;
- n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence 2 à 4 ;
- Z représente un groupe –C(O)O-, -C(O)NH- ou un atome d'oxygène ;
- A représente un groupe $(CH_2)_p$, p étant un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4;
- B représente une chaîne polyméthylène linéaire ou ramifiée en C_2-C_{12}, avantageusement C_3-C_6, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou hétérogroupes, notamment O ou NH, et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes hydroxyles ou amino, de préférence hydroxyles ;
- X^-, identiques ou différents, représentent des contre-ions ;

- des unités (a) dérivant de la polymérisation d'au moins un monomère (a) hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a), anionique ou susceptible d'être anionique,

- éventuellement des unités (n) dérivant d'au moins un monomère (n) à insaturation éthylénique, de charge neutre, copolymérisable avec (c) et (a), de préférence un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (c) et (a),

- la quantité d'unités (a) et éventuellement (n) étant de 50 à 99,9 % en nombre,

- le pH de la composition est supérieur ou égal à 5,5, de préférence compris entre 5,5 et 7,5,

- la proportion en poids de tensioactif dans la composition est comprise entre 5 et 30% en poids, le tensioactif comprenant un tensioactif anionique et éventuellement un tensioactif amphotère,

- la proportion en poids du copolymère dans la composition est comprise entre 0.1 et 5%, de préférence entre 0,2 et 1,5 %.

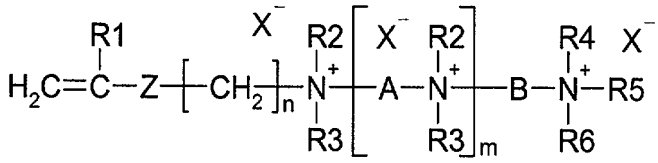
Effets

L'utilisation du polymère dans la composition selon l'invention procure en particulier une augmentation de la viscosité. Le polymère se dépose sur les cheveux et/ou la peau, et procure un effet recherché de conditionneur. Les compositions, lorsqu'elles comprennent un agent conditionneur, par exemple une silicone, favorisent le dépôt dudit agent. Le polymère aide ainsi au dépôt d'agents conditionneurs, plus particulièrement de silicones. Ces effets peuvent rendre plus simples les formulations et/ou moins coûteuses. Les compositions présentent en outre des propriété de moussage satisfaisantes, notamment en eau dure.

Polymère

Le copolymère comprend:

- 0.1 à 50% en nombre d'unités (c) dérivant de la polymérisation d'au moins un composé monomère (c) de formule générale I :



dans laquelle:

- R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle ;

- R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, identiques ou différents, sont des groupes alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, linéaires ou ramifiés en C_1-C_6, de préférence en C_1-C_4,
- m est un nombre entier de 0 à 10, de préférence de 0 à 2 ;
- n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence 2 à 4 ;
- Z représente un groupe –C(O)O-, -C(O)NH- ou un atome d'oxygène ;
- A représente un groupe $(CH_2)_p$, p étant un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4;
- B représente une chaîne polyméthylène linéaire ou ramifiée en C_2-C_{12}, avantageusement C_3-C_6, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou hétérogroupes, notamment O ou NH, et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes hydroxyles ou amino, de préférence hydroxyles ;
- X^-, identiques ou différents, représentent des contre-ions ;

- des unités (a) dérivant de la polymérisation d'au moins un monomère (a) hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a), anionique ou susceptible d'être anionique,
- éventuellement des unités (n) dérivant d'au moins un monomère (n) à insaturation éthylénique, de charge neutre, copolymérisable avec (c) et (a), de préférence un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (c) et (a),
- la quantité d'unités (a) et éventuellement (n) étant de 50 à 99,9 % en nombre.

L'ion X^- est avantageusement choisi parmi halogènure, par exemple chlorure, sulfate, methyl sulfate, hydrosulfate, phosphate, citrate, forméate et acétate.

Le monomère (c) peut être préparé par exemple selon les schémas réactionnels suivants:

- schéma réactionnel n° 1 :

(lorsque m est égal à 0)

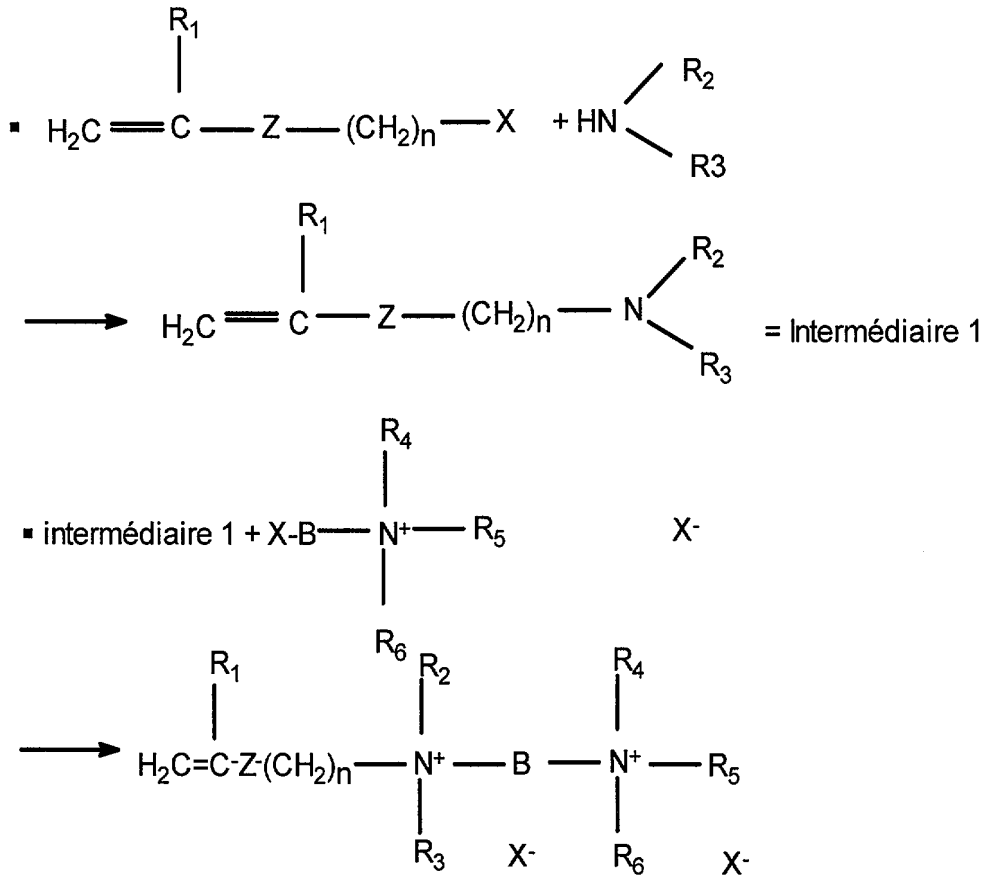
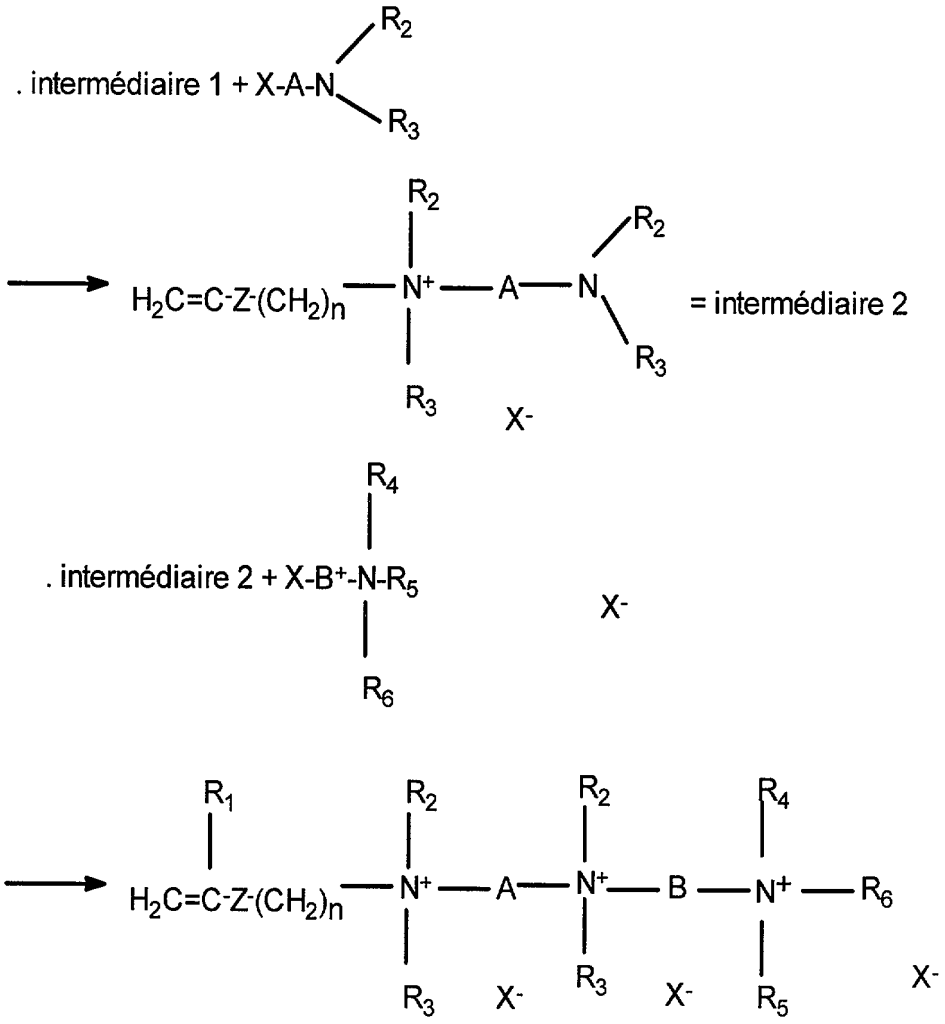

R1
H2C C Z (CH2)n X
+ HN
R2
R3
R1
H2C C Z (CH2)n N
R2
R3
= Intermédiaire 1
R4
intermédiaire 1 + X-B N+ R5
X-
R6
R1
R2
R4
H2C=C-Z-(CH2)n N+ B N+ R5
R3
X-
R6
X-

schéma réactionnel n° 2 :

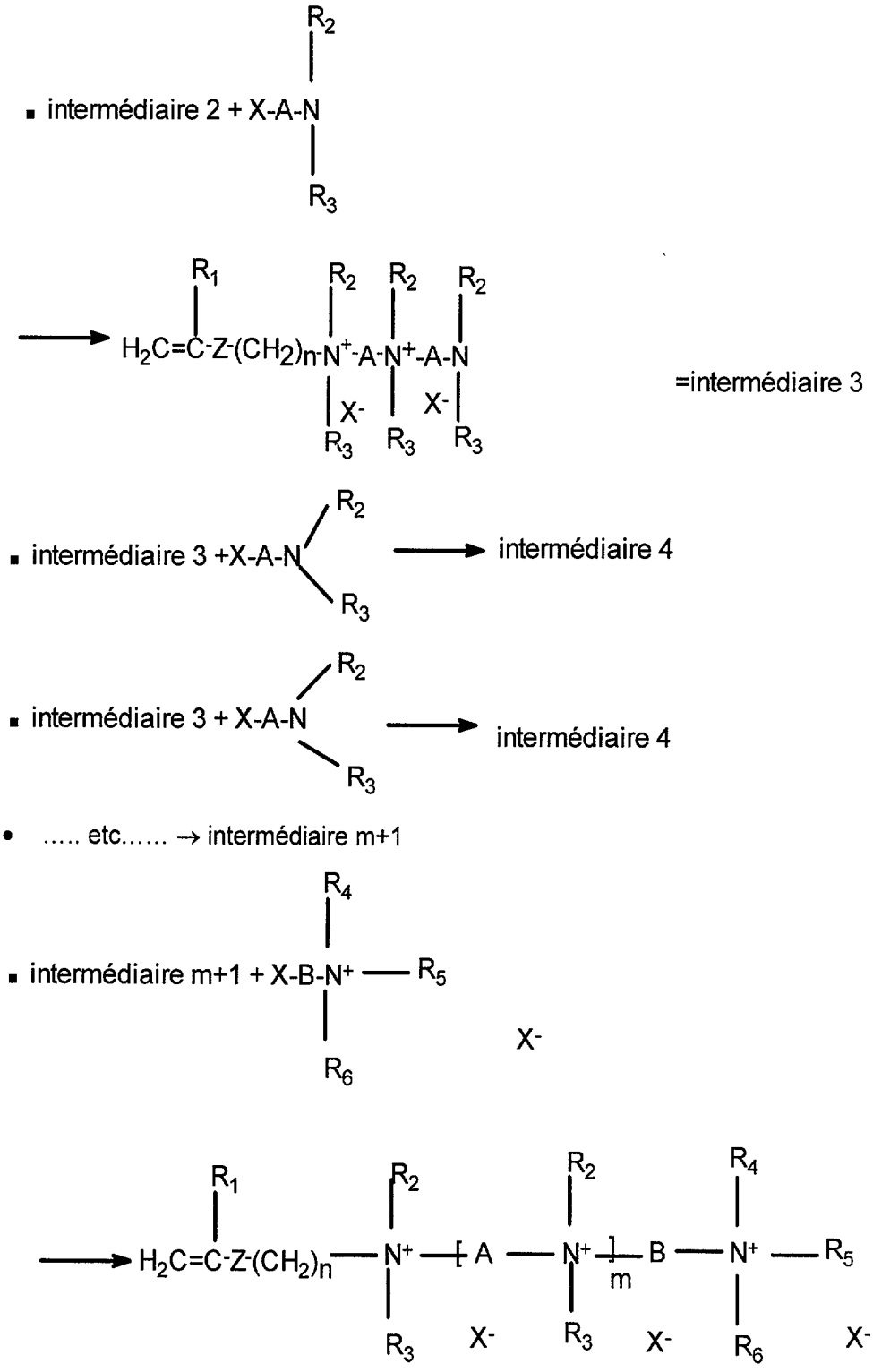
(lorsque m est égal à 1)



5

schéma réactionnel n° 3 :

(lorsque m est compris entre 2 et 10)



Le copolymère selon l'invention présente avantageusement une masse moléculaire d'au moins 1 000, avantageusement d'au moins 10 000 ; elle peut aller

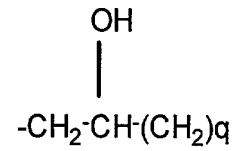
jusqu'à 20 000 000, avantageusement jusqu'à 10 000 000. Elle est de préférence comprise entre 500 000 et 5 000 000.

Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse moléculaire, il s'agira de la masse moléculaire en poids, exprimée en g/mol. Celle-ci peut être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) ou mesure de la viscosité intrinsèque dans une solution 1N de $NaNO_3$ at 30°C.

Le copolymère est de préférence statistique.

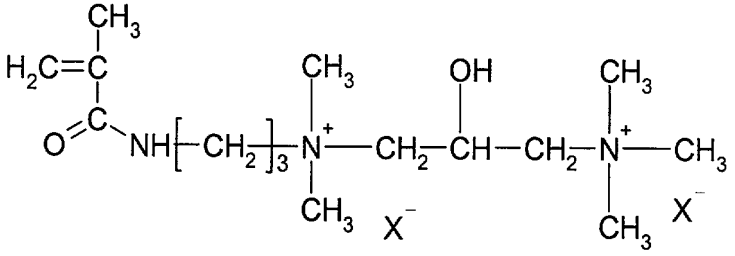
De façon préférentielle, dans la formule générale (I) du monomère (c),

- Z représente C(O)O, C(O)NH ou O, tout préférentiellement C(O)NH ;
- n est égal à 2 ou 3, tout particulièrement 3
- m va de 0 à 2, de préférence est égal à 0 ou 1, tout particulièrement à 0 ;
- B représente:



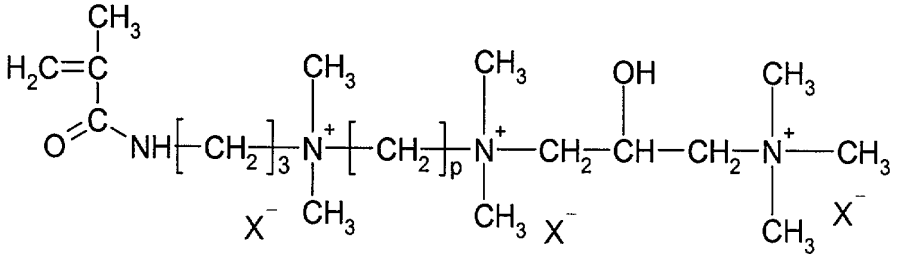
- avec q de 1 à 4, de préférence égal à 1 ;
- R_1 à R_6 identiques ou différents représentent un groupe méthyle ou éthyle.

Le monomère (c) préféré est le DIQUAT de formule suivante :



X^- représentant l'ion chlorure ou méthyl sulfate.

D'autres monomères (c) particulièrement intéressants sont :



où p = 2 à 4

Les anions X^- sont notamment un anion d'halogène, de préférence un anion de chlore, sulfonate, sulfate, méthyl sulfate, hydrogénosulfate, phosphate, phosphonate, citrate, formiate et acétate.

Les monomères (a) sont avantageusement des acides carboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, phosphoniques ou phosphoriques en C_3-C_8 à insaturation monoéthylénique, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles.

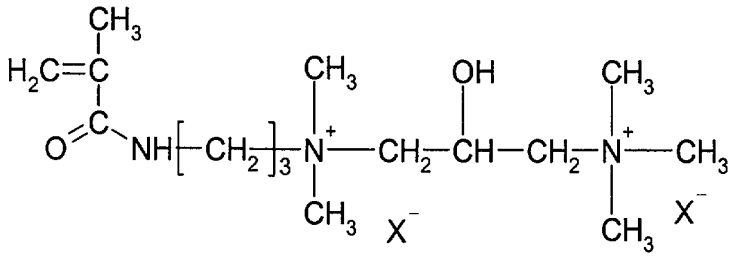
Parmi les monomères (a) préférés, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide α-éthacrylique, l'acide β,β-diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidineacétique, l'acide propylidineacétique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxy-glycine, l'acrylate de sulfopropyle, l'acrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acrylate de phosphoéthyle, l'acrylate de phophonoéthyle, l'acrylate de phosphopropyle, l'acrylate de phophonopropyle, le méthacrylate de phosphoethyle, le méthacrylate de phophonoethyle, le méthacrylate de phosphopropyle, le méthacrylate de phophonopropyle, et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

Parmi les monomères (n), on peut citer l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C_1-C_4 de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C_1-C_4 de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol, les esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique et de polyéthylène glycol ou polypropylène glycol mono C_1-C_{25} alkyl ethers, l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le methylvinyléther.

Le polymère comprend de 0,1 à 50% en nombre d'unités (c), et de 50 à 99,1 % en nombre d'unités (a) et éventuellement (n). De préférence, le polymère comprend de 10 à 40% d'unités (c) et de 60 à 90% d'unités (a) et éventuellement (n). Par ailleurs, le polymère ne comprend avantageusement pas d'unités (n). Si le copolymère comprend des unités (n), le rapport molaire entre les unités (a) et le unités (n) est de préférence supérieur à 1, par exemple compris entre 1 et 4.

De préférence, le polymère est tel que

- les unités (c) dérivent de monomère (c) de formule suivante:



X^- représentant l'ion chlorure ou méthyl sulfate,

- les unités (a) dérivent d'acide acrylique,
- le polymère ne comprend pas d'unités (n),
- le rapport en nombre entre les unités (a) et les unités (c) est de 50/50 à 90/10.

On précise que les copolymères peuvent avoir une charge moyenne négative ou nulle, au pH de la composition ou au pH d'utilisation de la composition. Cette charge moyenne est définie par l'équation suivante:

$$Q = \frac{[c]X_c - [a]X_a}{[c]X_c + [a]X_a}$$

où:

- [c] est la concentration molaire en unités (c),
- [a] est la concentration molaire en unités (a),
- X_C représente le taux de neutralisation éventuelle des unités (a)A_C (dans le cas ou les unités (a) sont potentiellement cationiques); $X_C = [BH^+]/([B] + [BH^+])$,
- X_A représente le taux de neutralisation éventuelle des unités (c) (dans le cas ou les unités (c) sont potentiellement anioniques); $X_A = [A^-]/([AH] + [A^-])$.

Les copolymères de l'invention peuvent être obtenus selon les techniques connues de préparation des copolymères, notamment par polymérisation par voie radicalaire des monomères de départ éthyléniquement insaturés qui sont des composés connus ou pouvant être facilement obtenus par l'homme du métier en mettant en oeuvre des procédés de synthèse classique de chimie organique.

On pourra notamment se référer aux procédés décrits dans US 4387017 et EP156646.

La polymérisation radicalaire est de préférence conduite dans un environnement exempt d'oxygène, par exemple en présence d'un gaz inerte (hélium, argon, etc) ou d'azote. La réaction est effectuée dans un solvant inerte, de préférence le méthanol ou l'éthanol, et de façon plus préférée dans l'eau.

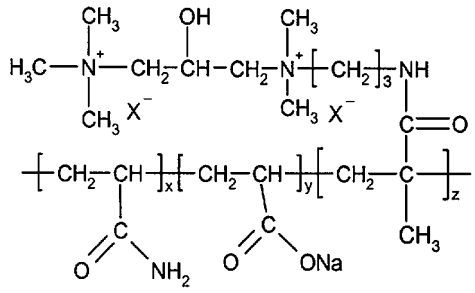
La polymérisation est initiée par addition d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs utilisés sont les initiateurs de radicaux libres habituellement utilisés dans la technique. Des exemples comprennent les peresters organiques (t-butylperoxypivalate, t-amylperoxypivalate, t-butylperoxy-∝-éthylhexanoate, etc) ; des composés organiques de type azo, par exemple le chlorhydrate d'azo-bis-amidino-propane, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'azo-bis-2,4-diméthylvaléronitrile, etc) ; les peroxydes inorganiques et organiques, par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de benzyle et le peroxyde de butyle, etc ; des systèmes d'initiateurs redox, par exemple ceux comprenant des agents oxydants, tels que les persulfates (notamment les persulfates d'ammonium ou de métaux alcalins, etc) ; les chlorates et les bromates (y compris les chlorates et/ou les bromates inorganiques ou organiques) ; les agents réducteurs tels que les sulfites et bisulfites (y compris les sulfites ou bisulfites inorganiques et/ou organiques) ; l'acide oxalique et l'acide ascorbique ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs de ces composés.

Les initiateurs préférés sont des initiateurs solubles dans l'eau. On préfère en particulier le persulfate de sodium et le chlorhydate d'azo-bis-amidinopropane.

En variante, la polymérisation peut être initiée par irradiation à l'aide de lumière ultra-violette. La quantité d'initiateurs utilisés est en général, une quantité suffisante pourra réaliser l'initiation de la polymérisation. De préférence, les initiateurs sont présents en une quantité allant de 0,001 à environ 10 % en poids par rapport au poids total des monomères, et de préférence sont compris en une quantité inférieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total des monomères, une quantité préférée étant située dans la plage de 0,005 à 0,5 % en poids par rapport au poids total des monomères. L'initiateur est ajouté au mélange de polymérisation, soit de manière continue soit de manière discontinue.

Lorsque l'on veut obtenir des copolymères de masse moléculaire élevée, il est souhaitable de rajouter de l'initiateur frais pendant la réaction de polymérisation. L'addition graduelle ou discontinue permet également une polymérisation plus efficace et un temps de réaction moins long. La polymérisation est réalisée dans des conditions réactionnelles efficaces pour polymériser les monomères (c), les monomères (a) et éventuellement les monomères (n) en atmosphère exempte d'oxygène. De préférence, la réaction est conduite à une température allant d'environ 30° à environ 100° et de préférence entre 60° et 90°C. L'atmosphère exempte d'oxygène est maintenue pendant toute la durée de la réaction, par exemple par maintien d'une purge d'azote tout au long de la réaction.

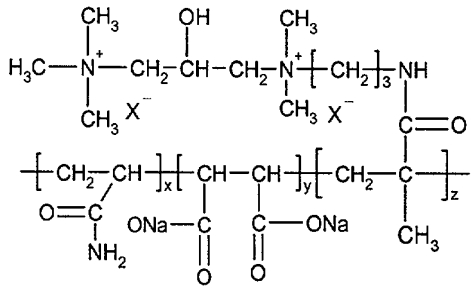
Un copolymère particulièrement préféré est le suivant :



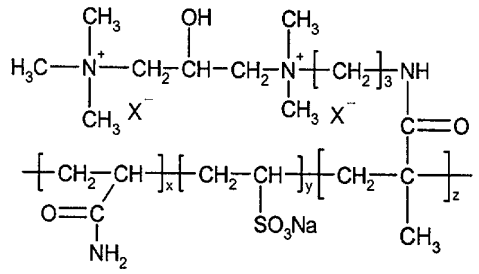
avec

- x ayant une valeur moyenne en nombre de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, de préférence égale à 0
- y ayant une valeur moyenne en nombre de 10 à 95%, de préférence de 50 à 70%,
- z ayant une valeur moyenne en nombre de 0,1 à 50%, de préférence de 10 à 50%,
- le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2, de préférence entre 4/1 et 1/1,
- x+y est de 50 à 99,9%,
- x+y+z = 100%, x, y et z représentant les % molaires de motifs dérivés respectivement d'acrylamide, acide acrylique (sel de sodium) et de DIQUAT.

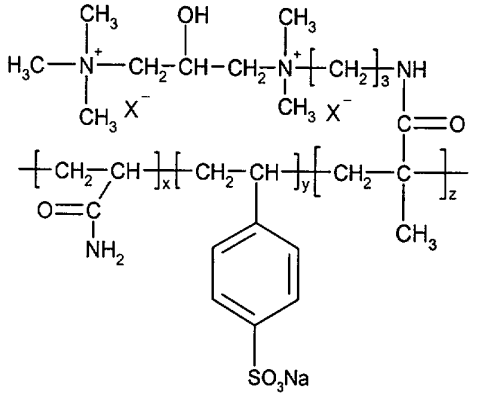
D'autres polymères sont les suivants :



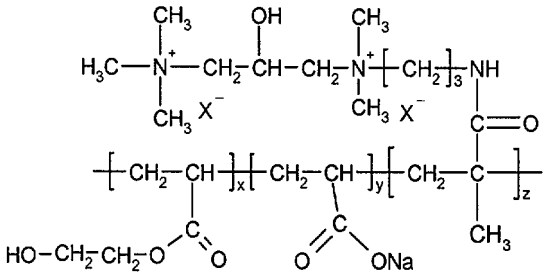
- x ayant une valeur moyenne en nombre de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, de préférence égale à 0
- y ayant une valeur moyenne en nombre de 10 à 95%, de préférence de 50 à 70%,
- z ayant une valeur moyenne en nombre de 0,1 à 50%, de préférence de 10 à 50%,
- le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2, de préférence entre 4/1 et 1/1,
- x+y est de 50 à 99,9%.



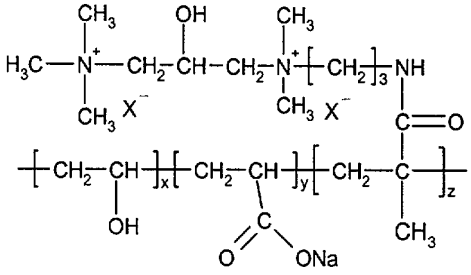
- x ayant une valeur moyenne en nombre de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, de préférence égale à 0
- y ayant une valeur moyenne en nombre de 10 à 95%, de préférence de 50 à 70%,
- z ayant une valeur moyenne en nombre de 0,1 à 50%, de préférence de 10 à 50%,
- le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2, de préférence entre 4/1 et 1/1,
- x+y est de 50 à 99,9%.



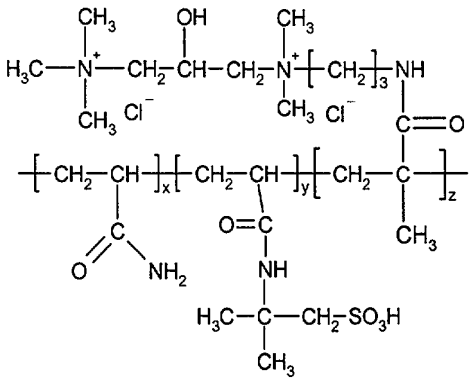
- x ayant une valeur moyenne en nombre de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, de préférence égale à 0
- y ayant une valeur moyenne en nombre de 10 à 95%, de préférence de 50 à 70%,
- z ayant une valeur moyenne en nombre de 0,1 à 50%, de préférence de 10 à 50%,
- le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2, de préférence entre 4/1 et 1/1,
- x+y est de 50 à 99,9%.



- x ayant une valeur moyenne en nombre de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, de préférence égale à 0
- y ayant une valeur moyenne en nombre de 10 à 95%, de préférence de 50 à 70%,
- z ayant une valeur moyenne en nombre de 0,1 à 50%, de préférence de 10 à 50%,
- le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2, de préférence entre 4/1 et 1/1,
- x+y est de 50 à 99,9%.



- x ayant une valeur moyenne en nombre de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, de préférence égale à 0
- y ayant une valeur moyenne en nombre de 10 à 95%, de préférence de 50 à 70%,
- z ayant une valeur moyenne en nombre de 0,1 à 50%, de préférence de 10 à 50%,
- le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2, de préférence entre 4/1 et 1/1,
- x+y est de 50 à 99,9%.



- x ayant une valeur moyenne en nombre de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, de préférence égale à 0
- y ayant une valeur moyenne en nombre de 10 à 95%, de préférence de 50 à 70%,
- z ayant une valeur moyenne en nombre de 0,1 à 50%, de préférence de 10 à 50%,
- le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2, de préférence entre 4/1 et 1/1,
- x+y est de 50 à 99,9%.

La composition comprend avantageusement de 0.1% à 5% en poids du polymère, de préférence de 0.3 à 1.5 % en poids. On précise que le polymère peut être introduit dans la composition sous forme d'une solution aqueuse plus ou moins concentrée. Les quantités mentionnées ci-dessus sont des quantités exprimées en extrait sec.

Composition

Tensioactifs

La composition est une composition aqueuse comprenant des tensioactifs. Il peut s'agir d'un mélange de différents tensioactifs. Les tensioactifs compris dans la composition comprennent au moins un tensioactif anionique. Les tensioactifs peuvent également comprendre des tensioactifs amphotères (amphotères vrais ou zwitterioniques), des tensioactifs neutres et/ou des tensioactifs cationiques. Les compositions comprenant au moins un tensioactif anionique et au moins un tensioactif amphotère sont particulièrement avantageuses, notamment pour des raisons de douceur. La teneur totale en tensioactifs dans la composition est comprise entre 5 et 30% en poids.

Pour des compositions destinées au traitement des cheveux, comme des shampoings, la teneur en tensioactif est avantageusement comprise entre 10 et 20% en

poids. De telles compositions peuvent comprendre des sels, par exemple du chlorure de sodium ou d'ammonium, avantageusement en teneur inférieure à 3%en poids.

Pour des compositions destinées au traitement de la peau, comme des gel-douche, la teneur en tensioactif est avantageusement comprise entre 5 et 15% en poids. De telles compositions comprennent également de préférence au moins 2% en poids de sels, par exemple du chlorure de sodium ou d'ammonium.

La proportion en poids de tensioactifs anioniques par rapport à l'ensemble des tensioactifs est de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure à 70%.

Paramètres (pH)

Le pH de la composition est supérieur ou égal à 5,5. Il est par exemple compris entre 5,5 et 7,5, de préférence entre 6 et 6,5. Le pH dépend évidemment des composés présents dans la composition. On peut évidemment utiliser dans la composition des agents de régulation du pH, acides ou bases, par exemple de l'acide citrique, ou de l'hydroxyde de sodium, de potassium ou d'ammonium.

Natures des TA

Les tensioactifs anioniques peuvent être choisis parmi les tensioactifs suivants:

- les alkylesters sulfonates, par exemple de formule $R\text{-}CH(SO_3M)\text{-}CH_2COOR'$, ou les alkylesters sulfates, par exemple de formule $R\text{-}CH(OSO_3M)\text{-}CH_2COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-C_{20}, de préférence en C_{10}-C_{16}, R' un radical alkyle en C_1-C_6, de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalino-terreux, par exemple sodium, ou le cation ammonium. On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C_{14}-C_{16};
- les alkylbenzènesulfonates, plus particulièrement en C_9-C_{20}, les alkylsulfonates primaires ou secondaires, notamment en C_8-C_{22}, les alkylglycérol sulfonates ;
- les alkylsulfates par exemple de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_{10}-C_{24}, de préférence en C_{12}-C_{20} ; M un cation de même définition que ci-dessus ;
- les alkyléthersulfates par exemple de formule $RO(OA)_nSO_3M$ où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_{10}-C_{24}, de préférence en C_{12}-C_{20} ; OA représentant un groupement éthoxylé et/ou propoxylé ; M représentant un cation de même définition que ci-dessus, n variant généralement de 1 à 4, comme par exemple le lauryléthersulfate avec n = 2 ;
- les alkylamides sulfates, par exemple de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22}, de préférence en C_6-C_{20}, R' un radical alkyle en C_2-C_3, M

représentant un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés polyalcoxylés (éthoxylés et/ou propoxylés) (alkylamidoether sulfates

- les sels d'acides gras saturés ou insaturés, par exemple comme ceux en C_8-C_{24}, de préférence en C_{14}-C_{20} et d'un cation alcalino-terreux, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfo succinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ;
- les mono et di esters phosphates, par exemple de formule suivante : $(RO)_x$-P(=O)$(OM)_x$ ou R représente un radical alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, éventuellement polyalcoxylés, x et x' étant égaux à 1 ou 2, à la condition que la somme de x et x' soit égale à 3, M représentant un cation alcalino-terreux ;

Les tensioactifs non ioniques peuvent être choisis parmi les tensioactifs suivants:

- les alcools gras alcoxylés ;
- les triglycérides alcoxylés
- les acides gras alcoxylés
- les esters de sorbitan alcoxylés
- les amines grasses alcoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoxylés
- les alkyls phénols alcoxylés
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les Pluronic commercialisés par BASF ;
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les Tetronic commercialisés par BASF ;
- les alkylpolyglycosides comme ceux décrits dans US 4565647 ;
- les amides d'acides gras par exemple en C_8-C_{20} ;

Les tensioactifs amphotères (amphotères vrais comprenant un groupe ioniques et un groupe potentiellement ionique de charge opposée, ou zwitterioniques comprenant simultanément deux charges opposées) peuvent être choisis parmi les tensioactifs suivants:

- les bétaïnes de manière générale, notamment carboxybétaïnes de par exemple la lauryl bétaïne (Mirataine BB de la société Rhodia) ou l'octylbétaïne; les amidoalkylbétaïnes, comme la cocamidopropyl bétaïne (CAPB) (Mirataine BDJ de la société Rhodia Chimie) ;

- les sulfo-bétaïnes ou sultaines comme la cocamidopropyl hydroxy sultaïne (Mirataine CBS de la société Rhodia) ;
- les alkylamphoacétates et alkylamphodiacétates, comme par exemple comprenant une chaîne coco, lauryle (Miranol C2M, C32, L32 notamment, de la société Rhodia) ;
- les alkylamphopropionates ou les alkylamphodipropionates, (Miranol C2M SF) ;
- les alkyl amphohydroxypropyl sultaïnes (Miranol CS).

Les tensioactifs cationiques peuvent être choisis parmi les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyethoxylées, les sels d'ammonium quaternaires tels que les chlorures ou les bromures de tetraalkylammonium, d'alkylamidoalkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkylammonium, ou d'alkylpyridinium, les dérivés d'imidazoline, les oxydes d'amines à caractère cationique.

A titre d'exemples de compositions utiles, on peut citer:

- Les compositions «sodium» pour shampoings comprenant typiquement 12 à 16% en poids d'alkylethersulfate de sodium (par exemple laurylethersulfate de sodium « SLES ») ou d'un mélange d'alkylethersulfate de sodium et d'alkylsulfate de sodium (par exemple laurylsulfate de sodium «SLS»), 1 à 3 % d'un tensioactif amphotère (par exemple cocoamidopropylbétaïne « CAPB »), 0.5 à 2 % d'un sel (par exemple chlorure de sodium).
- Les compositions «ammonium» pour shampoings comprenant typiquement 12 à 16% en poids d'alkylethersulfate d'ammonium (par exemple laurylethersulfate d'ammonium « ALES ») ou d'un mélange d'alkylethersulfate d'ammonium et d'alkylsulfate d'ammonium (par exemple laurylsulfate d'ammonium «ALS»), 1 à 3 % d'un tensioactif amphotère (par exemple cocoamidopropylbétaïne « CAPB »), 0 à 2 % d'un sel (par exemple chlorure d'ammonium).
- Les compositions «sodium» pour gel-douche comprenant typiquement 6 à 10% en poids d'alkylethersulfate de sodium (par exemple laurylethersulfate de sodium « SLES ») ou d'un mélange d'alkylethersulfate de sodium et d'alkylsulfate de sodium (par exemple laurylsulfate de sodium «SLS»), 1 à 3 % d'un tensioactif amphotère (par exemple cocoamidopropylbétaïne « CAPB »), 2 à 4 % d'un sel (par exemple chlorure de sodium).
- Les compositions «sodium» pour gel-douche comprenant typiquement 6 à 10% en poids d'alkylethersulfate d'ammonium (par exemple laurylethersulfate d'ammonium « ALES ») ou d'un mélange d'alkylethersulfate d'ammonium et d'alkylsulfate d'ammonium (par exemple laurylsulfate d'ammonium «ALS»), 1 à 3 % d'un tensioactif

amphotère (par exemple cocoamidopropylbétaïne « CAPB »), 0 à 4 % d'un sel (par exemple chlorure d'ammonium).

Autres composés

La composition peut comprendre tout autre composé utilisé dans les compositions cosmétiques destinées à être rincées (shampoing, gel-douche...).

On cite par exemple les séquestrants, les adoussissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les agents nacrant (pearlizers), les agents hydratants, les agents antipelliculaires ou antiséborrhéiques, les agents de mise en suspension, les agents de mise en émulsion, les céramides, les pseudocéramides, les éléctrolytes, les acides gras, les esters d'acides gras, les hydroxyacides, les épaississants, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires organiques ou minéraux, les protéines, les vitamines, Des polymères, des silicones. Certains de ces composés sont détaillés ci-dessous.

Autres polymères

La composition peut comprendre d'autres polymères, synthétiques ou naturels ou issus de procédé de préparation biologiques, le cas échéant fonctionnalisés, par exemple par des groupe cationiques ou neutres. Ces polymères peuvent avoir une action de stabilisation, de structuration des compositions, et/ou une action de conditionneur (dépôt à la surface de la peau ou des cheveux).

On cite à titre d'exemples les dérivés cationiques de polysaccharides, comme les dérivés de guar ou de cellulose. Des polymères cationiques fonctionnalisés par des groupes hydrophobes comme des chaînes alkyles en C1-C14, de préférence en C2-C8, présentant éventuellement un groupement hydroxyle, peuvent être utilisés. Ces groupes hydrophobes sont rattachés à la chaîne polymérique principale par l'intermédiaire de liaisons éthers.

Par ailleurs, et dans le cas des guars cationiques modifiés hydrophobes ou non, le groupement cationique est un groupement ammonium quaternaire portant trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 22 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 14, de manière avantageuse 1 à 3 atomes de carbone. Le contre ion est un halogène, de préférence le chlore.

Dans le cas des celluloses cationiques modifiées hydrophobes ou non, le groupement cationique est un groupement ammonium quaternaire portant trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, plus particulièrement 1 à 6, de manière avantageuse 1 à 3 atomes de carbone. Le contre ion est un halogène, de préférence le chlore.

Parmi les dérivés cationiques de guar, on peut citer le guar hydroxypropyl trimonium chlorure (JAGUAR C13S, C14S, ou C17 commercialisés par la société

Rhodia Chimie) ou l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure (JAGUAR C162 commercialisés par RHODIA).

Parmi les dérivés cationiques de cellulose, on pourra utiliser l'éther de poly(oxyéthanediyl-1,2) hydroxy-2 chlorure de triméthylammonium-3 propyl cellulose ou polyquaternium-10, comme le Polymer JR400 commercialisé par la société Union Carbide.

Peuvent également être utilisés des dérivés non ioniques de polysaccharides, par exemple du guar hydroxypropyl.

Peuvent de même convenir, des polymères synthétiques, et plus particulièrement des homopolymères comme le polyméthacrylamidopropyl trimonium chlorure (Polycare 133 commercialisé par la société Rhodia Chimie).

Les polymères cationiques présentent plus particulièrement une masse molaire en poids d'au moins 2000 g/mol et plus préférentiellement comprise entre 2.10^4 et 3.10^6 g/mol, selon leur degré de polymérisation éventuelle. Les masses molaires en poids des polymères sont habituellement mesurées par exclusion de taille. Eventuellement, elles peuvent être mesurées directement par diffusion de la lumière ou à partir de la viscosité intrinsèque en utilisant un étalonnage selon : "Viscosity-Molecular weight relationship, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of guar galactomannan" de G. Robinson, S.B. Ross Murphy, E.R. Morris, Carbohydrate Research 107, p.17-32, 1982.

Dans le cas des dérivés cationiques des polysaccharides, le degré d'hydroxyalkylation (substitution molaire ou MS) est de préférence compris entre 0 et 1,2. Toujours dans le cas de ces polymères, le degré de cationicité (degré de substitution ou DS) est plus particulièrement compris entre 0,01 et 0,6. C'est par exemple le cas des Jaguars C162 et C2000 commercialisés par la société Rhodia Chimie.

- Autre conditionneur (Silicone)

La composition peut comprendre une silicone (huile silicone). On entend par silicone tout composé organosiloxane, comprenant des groupes alkyle (par exemple méthyle) et/ou fonctionnalisés par des groupes différents des groupes alkyle. Les silicones sont de préférence présentes dans la composition sous forme d'émulsion (gouttelettes liquides de silicone dispersée dans la phase aqueuse).

Parmi les dérivés de silicones solubles dans l'eau de la composition, on peut citer entre autres, les diméthicones copolyols (Mirasil DMCO commercialisée par la société Rhodia Chimie).

Pour ce qui a trait aux silicones se présentant sous forme de dispersions insolubles dans l'eau de la composition, on peut utiliser de manière convenable, des organopolysiloxanes non hydrosolubles et non volatils (appelés également par la suite "silicones non hydrosolubles et non volatils") parmi lesquels on peut citer les huiles, gommes ou résines polyalkylsiloxanes, polyarylsiloxanes, polyalkylarylsiloxanes, ou leurs dérivés fonctionnalisés non hydrosolubles, ou leurs mélanges, non volatils.

Lesdits organopolysiloxanes sont considérés comme non hydrosolubles et non volatils, lorsque leur solubilité dans l'eau est inférieure à 50 g/litre et leur viscosité intrinsèque d'au moins 3000 mPa.s, à 25°C.

A titre d'exemples d'organopolysiloxanes ou silicones non hydrosolubles et non volatils, on peut citer des gommes silicones comme par exemple la gomme diphényl diméthicone commercialisée par la société Rhodia Chimie, et de préférence les polydiméthylsiloxanes présentant une viscosité au moins égale à 6.10^5 mPa.s, à 25°C, et de façon encore plus préférentielle, ceux d'une viscosité supérieure à $2.\ 10^6$ mPa.s, à 25°C, tels que la Mirasil DM 500000® commercialisée par la société Rhodia Chimie.

Selon l'invention, l'organopolysiloxane ou silicone non hydrosoluble et non volatil se trouve sous une forme dispersée au sein de la composition cosmétique le renfermant.

Celui-ci se présente sous forme de particules ou de gouttelettes dont la taille peut être choisie en fonction de la nature de la composition cosmétique ou de la performance recherchée pour ladite composition. D'une manière générale, cette taille peut varier de 0,01 à 70 microns.

D'une manière préférentielle, cette taille est de l'ordre de 0,1 à 50 microns, tout particulièrement de l'ordre de 1 à 30 microns.

Pour faciliter leur mise en œuvre, ces organopolysiloxanes peuvent être préalablement dispersés ou solubilisés dans des dérivés silicones de faible viscosité, volatils ou non, puis émulsionnés dans la composition cosmétique.

Parmi ces silicones de faible viscosité, on peut citer les silicones volatils cycliques et les polydiméthyl siloxanes de faible masse.

On pourra également utiliser des dérivés de silicones fonctionnalisés comme les dérivés aminés directement sous forme d'émulsions ou à partir d'une micro-émulsion préformée. Il peut s'agir de composés connus sous le terme de silicones aminées ou de silicones hydroxylées. On cite la Mirasil ADM-E (Amodiméthicone) commercialisée par la société Rhodia, et le dimethiconol.

- Autres composés

Il est de même envisageable d'utiliser des huiles pouvant exercer des fonctions conditionnantes, protectrices, ou émollientes. De telles huiles sont généralement choisies parmi les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin...) ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson...), des dérivés de ces huiles comme les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline, le petrolatum, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, le perhydrosqualane, le squalène, les diols comme le 1-2-dodécanediol, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les esters gras comme le palmitate d'isopropyl, le cocoate d'éthyl-2-hexyl, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide isostéarique.

On peut aussi incorporer dans la composition cosmétique, sous forme de dispersions ou de solutions, des agents bactéricides ou fongicides afin d'améliorer la désinfection de la peau, comme par exemple le triclosan ; des agents anti-pelliculaires, comme notamment le zinc pyrithione ou l'octopyrox ; des agents insecticides comme les pyréthroides naturels ou de synthèse.

Les compositions cosmétiques peuvent également contenir des agents pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre les agressions du soleil et des rayons UV. Ainsi, les compositions peuvent comprendre des filtres solaires qui sont des composés chimiques absorbant fortement le rayonnement UV, comme les composés autorisés dans la directive européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive.

Dans le cas où les divers éléments constitutifs de la composition cosmétique présentent une solubilité trop faible dans la composition ou lorsqu'ils se présentent sous forme solide à température ambiante, lesdits éléments constitutifs peuvent avantageusement être solubilisés dans un véhicule organique, comme des huiles minérales ou naturelles, des dérivés de silicones, des cires, ou bien encore encapsulés dans des matrices comme des polymères de type latex.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des résines fixatives.

Ces résines fixatives, lorsqu'elles sont présentes, le sont généralement à des concentrations comprises entre 0,01 et 10%, préférentiellement entre 0,5 et 5%.

Les résines fixatives entrant dans les compositions cosmétiques sont plus particulièrement choisies parmi les résines suivantes :

• les copolymères acrylate de méthyle / acrylamide, copolymères polyvinylméthyléther / anhydride maléique, copolymères acétate de vinyle / acide crotonique, copolymères octylacrylamide / acrylate de méthyle / butylaminoéthylméthacrylate, polyvinylpyrrolidones, copolymères polyvinylpyrrolidone / méthacrylate de méthyle, copolymères polyvinylpyrrolidone / acétate de vinyle, alcools polyvinyliques, copolymères alcool polyvinylique / acide crotonique, copolymères alcool polyvinylique / anhydride maléique, hydroxypropyl celluloses, hydroxypropyl guars, polystyrène sulfonates de sodium, terpolymères polyvinylpyrrolidone / éthyl méthacrylate/ acide méthacrylique, monométhyl éthers de poly(méthylvinyl éther / acide maléique), polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048),

• les copolyesters dérivés d'acide, anhydride ou d'un diester téréphtalique et/ou isophtalique et/ou sulfoisophtalique et d'un diol, tels que :

- les copolymères polyesters à base de motifs ethylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol (US-A-4 968 451) ;

- les copolymères polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol (EP-A-540374)

- les copolymères comprenant des unités polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol et d'unités polyorganosiloxanes (FR-A-2 728 915).

- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)

- les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896) ;

- les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyester obtenu à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol et d'un diisocyanate (FR-A-2 334 698) ;

• les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984).

De manière préférentielle, les résines fixatives sont choisies parmi les polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), copolymères polytéréphtale d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, copolymères polytéréphtalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophtalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.

Ces résines fixatives sont préférentiellement dispersées ou solubilisées dans le véhicule choisi.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice.

Ces dérivés polymériques peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids.

Ces agents peuvent notamment être choisis parmi :

. les dérivés cellulosiques non ioniques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ;

. les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylénés tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048) ;

. les alcools polyvinyliques.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent aussi comprendre des agents plastifiants.

Lesdits agents, s'ils sont présents, peuvent représenter entre 0,1 à 20% de la formulation de préférence de 1 à 15%.

Parmi les agents plastifiants particulièrement utiles, on peut citer les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les silicones copolyols, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.

On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrant le calcium comme les ions citrates.

On peut également incorporer aux compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention des agents humectants, parmi lesquels figurent, entre autres, le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, la gélatine, l'aloe vera, l'acide hyaluronique ou des solvants volatils hydrosolubles comme l'éthanol ou le propylène glycol dont les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 60% en poids de la composition.

Pour diminuer encore l'irritation ou l'agression du cuir chevelu, on peut aussi ajouter des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou

certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolysats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara, ...) ou issus de procédés de fermentation et les dérivés de ces polycarbohydrates comme les celluloses modifiées non ioniques comme par exemple l'hydroxyéthylcellulose, ou anionique comme la carboxyméthylcellulose ; les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar) ou les dérivés anioniques (carboxyméthylguar et carboxyméthylhydroxypropylguar).

A ces composés, on peut ajouter en association, des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, du bicarbonate de sodium, du dihydrogénophosphate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre, parfois de quelque dizaines de nanomètres) comme du dioxyde de titane, de la silice, des sels d'aluminium utilisés généralement comme anti-transpirants, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés, etc..

Des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN® ou tout agent chimique évitant la prolifération des bactéries ou des moisissures et utilisé traditionnellement des les compositions cosmétiques, peuvent aussi être introduits dans les compositions aqueuses cosmétiques selon l'invention, généralement à hauteur de 0,01 à 3 % en poids.

La quantité de ces produits est habituellement ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou levures dans les compositions cosmétiques.

Alternativement à ces agents chimiques, on peut parfois utiliser des agents modifiant l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels.

Pour protéger la peau et/ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, on peut ajouter à ces formulations des particules minérales comme l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium sous forme de poudre ou de particules colloïdales, seuls ou en mélange. Ces poudres peuvent éventuellement être traitées en surface pour augmenter l'efficacité de leur action anti-UV ou pour faciliter leur incorporation dans les formulations cosmétiques ou pour inhiber la photoréactivité de surface.

A ces ingrédients on peut ajouter, si nécessaire, et dans le but d'augmenter le confort lors de l'utilisation de la composition par le consommateur, un ou des parfums, des agents colorants parmi lesquels on peut citer les produits décrits dans l'annexe IV

("List of colouring agents allowed for use in cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique, et/ou des agents opacifiants comme des pigments.

Bien que cela ne soit pas obligatoire, la composition peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants de façon à ajuster la texture de la composition, comme les polyacrylates réticulés (Carbopol commercialisés par Goodrich), les dérivés non cationiques de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guars et leurs dérivés non ioniques, la gomme xanthane et ses dérivés, utilisés seuls ou en association, ou les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le brevet WO 92/16187 et/ou de l'eau pour amener le total des constituants de la formulation à 100 %.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que :

. les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 100000 g/mol, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide ou l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide aconitique, l'acide mésaconique, l'acide citraconique, l'acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2 000 à 10 000 g/mol (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire en poids de l'ordre de 5000 à 75 000 g/mol (EP-A-66 915) ;

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire en poids de l'ordre de 1000 à 50000 g/mol.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples qui suivent, sans caractère limitatif.

Exemples

On réalise des compositions comprenant des ingrédients choisis parmi les suivants:

Ingrédient	Type	Composé
SLES	Tensioactif anionique	laurylethersulfate de sodium (2EO), EMPICOL ESB/3M commercialisé par Hunstman
SLS	Tensioactif anionique	Laurylsulfate de sodium
ALES	Tensioactif anionique	laurylethersulfate d'ammonium (2EO), RHODAPEX-EA-2 commercialisé par Rhodia
ALS	Tensioactif anionique	laurylsulfate d'ammonium, RHODAPON L-22 commercialisé par Rhodia
CAPB	Tensioactif amphotère	Cocoamidopropylbétaïne, MIRATAINE BET-C-30 commercialisé par Rhodia
Sel		Chlorure de Sodium ou Chlorure d'ammonium
Polymère A		Copolymère comprenant 33% en nombre d'unités dérivées de DIQUAT et 67% en nombre d'unités dérivant d'acide acrylique, de masse moléculaire d'environ 1000 000.
Polymère B		Copolymère comprenant 50% en nombre d'unités dérivées de DIQUAT et 50% en nombre d'unités dérivant d'acide acrylique, de masse moléculaire d'environ 1000 000.

Mode opératoire

1. Mélanger l'eau et le polymère
2. Ajouter le CAPB
3. Ajouter le tensioactif anionique
4. Ajuster le pH à 6-6,5 par ajout de d'hydroxyde de sodium ou d'acide citrique
5. Ajouter le sel

On réalise les compositions suivantes, dont la quantité en poids de chaque ingrédient est donnée ci dessous:

Exemple	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SLES (%)	14	14	14	14	/	/	/	/	8	8	8
SLS (%)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
ALES (%)	/	/	/	/	7	7	7	7	/	/	/
ALS (%)	/	/	/	/	7	7	7	7	/	/	/
CAPB (%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
NH_4Cl (%)	/	/	/	/	0,25	/	/	0,25	/	/	/
NaCl (%)	1,5	1,5	1,5	1,5	/	/	/	/	3	3	3
Polymère A (%)	0,3	1	/	/	0,3	1	/	/	0,5	0,5	/
Polymère B (%)	/	/	1	/	/	/	1	/	/	/	/
Eau	Jusqu'à 100%										

Les exemples 4, 8 et 11 sont des exemples comparatifs.

On mesure la transmittance (transparence) des compositions à 600 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (type Jasco 7800).

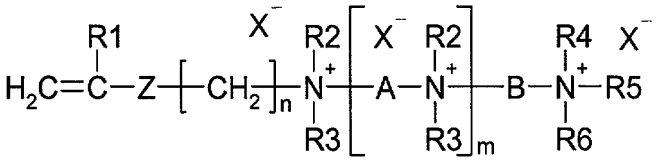
On mesure la viscosité Brookfield des compositions, à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV-I, à 22°C, 10 tours par minute, spindle 4 pour des viscosités inférieures à 11000 mPa.s, spindle 5 pour des viscosités de 11000 à 30000 mPa.s, spindle 6 au delà.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant de l'eau, un tensioactif et un copolymère ampholyte comprenant des unités cationiques (c) et des unités (a) anioniques ou susceptibles d'être anioniques, caractérisée en ce que:

- le polymère comprend:

- 0,1 à 50% en nombre d'unités (c), dérivant de la polymérisation d'au moins un composé monomère (c) de formule générale I :



dans laquelle:

- R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle ;
- R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, identiques ou différents, sont des groupes alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, linéaires ou ramifiés, en C_1-C_6, de préférence en C_1-C_4,
- m est un nombre entier de 0 à 10, de préférence de 0 à 2 ;
- n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence 2 à 4 ;
- Z représente un groupe –C(O)O-, -C(O)NH- ou un atome d'oxygène ;
- A représente un groupe $(CH_2)_p$, p étant un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4;
- B représente une chaîne polyméthylène linéaire ou ramifiée en C_2-C_{12}, avantageusement C_3-C_6, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou hétérogroupes, notamment O ou NH, et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes hydroxyles ou amino, de préférence hydroxyles ;
- X^-, identiques ou différents, représentent des contre-ions ;

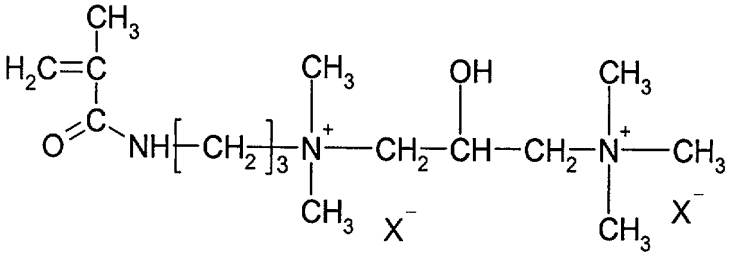
- des unités (a) dérivant de la polymérisation d'au moins un monomère (a) hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a), anionique ou susceptible d'être anionique,

- éventuellement des unités (n) dérivant d'au moins un monomère (n) à insaturation éthylénique, de charge neutre, copolymérisable avec (c) et (a), de préférence un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (c) et (a),

- la quantité d'unités (a) et éventuellement (n) étant de 50 à 99,9 % en nombre,
- le pH de la composition est supérieur ou égal à 5,5, de préférence compris entre 5,5 et 7,5,
- la proportion en poids de tensioactif dans la composition est comprise entre 5 et 30% en poids, le tensioactif comprenant un tensioactif anionique et éventuellement un tensioactif amphotère,
- la proportion en poids du copolymère dans la composition est comprise entre 0.1 et 5%, de préférence entre 0,2 et 1,5 %.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un shampoing comprenant entre 10 et 20% de tensioactif, ou d'un gel-douche comprenant entre 5 et 15% de tensioactif.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que :
- les unités (c) dérivent de monomère (c) de formule suivante:



X^- représentant l'ion chlorure ou méthyl sulfate,
- les unités (a) dérivent d'acide acrylique,
- le polymère ne comprend pas d'unités (n),
- le rapport en nombre entre les unités (a) et les unités (c) est de 50/50 à 90/10.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le tensioactif anionique est choisi parmi les alkylesters sulfonates, les alkylbenzènes sulfonates, les alkylsulfates, les alkylethersulfates, les alkamides sulfates, les alkylamidoethersulfates, les acides gras, les N-acyl Nalkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates, les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyethoxycarboxylates, les mono et di esters phosphates, et leurs sels, seuls ou en mélanges.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un tensioactif amphotère choisi parmi les bétaïnes, les sulfo-bétaïnes, les

alkylamphoacétates, les alkylamphopropionates, les alkyl amphohydroxypropyl sultaines.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend 12 à 16% en poids d'alkylethersulfate de sodium ou d'un mélange d'alkylethersulfate et sodium de d'alkylsulfate de sodium, 1 à 3 % d'un tensioactif amphotère, et 0.5 à 2 % d'un sel.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend 12 à 16% en poids d'alkylethersulfate d'ammonium ou d'un mélange d'alkylethersulfate d'ammonium et d'alkylsulfate d'ammonium, 1 à 3 % d'un tensioactif amphotère, et 0 à 2 % d'un sel.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend 6 à 10% en poids d'alkylethersulfate de sodium ou d'un mélange d'alkylethersulfate de sodium et d'alkylsulfate de sodium, 1 à 3 % d'un tensioactif amphotère, et 2 à 4 % d'un sel.

9. Utilisation du copolymère dans la composition selon l'une des revendications précédentes à titre de d'agent d'augmentation de la viscosité.

10. Utilisation du copolymère dans la composition selon l'une des revendications précédentes à titre d'agent à déposer sur des cheveux ou sur la peau, ou à titre d'agent d'aide au dépôt d'agents conditionneurs, sur le cheveux ou sur la peau.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

2889062

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 645963
FR 0315281

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 01/10213 A (YEUNG DOMINIC ; AUBAY ERIC (FR); GRESSER ROBERT (FR); RHONE POULENC CH) 15 février 2001 (2001-02-15) * page 19, ligne 15-27; revendications 3,8,16; exemples 1-5 *	1-10	A61K7/50 A61K7/075 A61K7/11
A	US 2002/052304 A1 (YEUNG DOMINIC ET AL) 2 mai 2002 (2002-05-02) * revendication 1; tableaux 2,4 *	1-10	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

A61K

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
10 août 2004	Vayssié, S

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0315281 FA 645963

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-08-2004
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0110213	A	15-02-2001	FR	2797381 A1	16-02-2001
			AT	251840 T	15-11-2003
			AU	6851900 A	05-03-2001
			BR	0013097 A	30-04-2002
			CA	2378961 A1	15-02-2001
			DE	60005967 D1	20-11-2003
			EP	1202625 A1	08-05-2002
			ES	2209960 T3	01-07-2004
			WO	0110213 A1	15-02-2001
			JP	2003506383 T	18-02-2003
			US	2004013638 A1	22-01-2004
US 2002052304	A1	02-05-2002	AU	3167701 A	14-08-2001
			BR	0108014 A	29-10-2002
			CA	2398156 A1	09-08-2001
			WO	0157171 A1	09-08-2001
			EP	1252282 A1	30-10-2002

EPO FORM P0465