

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 973 239**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **11 52732**
⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/84 (2012.01), A 61 Q 15/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31.03.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.10.12 Bulletin 12/40.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : VICIC MARCO et FARCET CELINE.

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

⑦4 Mandataire(s) : *L'OREAL.*

⑤4 **PROCEDE COSMETIQUE DE TRAITEMENT DE LA TRANSPIRATION HUMAINE, UTILISATION ET
COMPOSITION.**

⑤7 La présente invention a trait à un procédé cosmétique de traitement de la transpiration humaine et éventuellement des odeurs corporelles en particulier axillaires, consistant à appliquer sur la surface de la peau une composition comprenant un polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé, ledit polymère comprenant une première séquence présentant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 85°C et une deuxième séquence présentant une Tg inférieure ou égale à 20°C.

La présente invention a également trait à l'utilisation d'un tel polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé comme agent de traitement de la transpiration humaine, notamment dans une composition cosmétique.

L'invention concerne encore une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un tel polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé et au moins un actif antitranspirant et/ou un actif déodorant additionnel.

FR 2 973 239 - A1



La présente invention a trait à l'utilisation de polymères éthyléniques particuliers pour traiter la transpiration, et éventuellement les odeurs corporelles liées à la transpiration humaine notamment les odeurs axillaires. L'invention concerne également une composition cosmétique comprenant lesdits polymères et un actif anti-transpirant additionnel et/ou un actif déodorant additionnel.

Dans le domaine cosmétique, il est bien connu d'utiliser en application topique, comme actifs anti-transpirants, des sels astringents comme les sels d'aluminium et/ou de zirconium qui ont pour effet de limiter voire de supprimer le flux sudoral. Ces produits sont en général disponibles sous forme de roll-on, de sticks, d'aérosol ou de spray. Ce type de sels métalliques est efficace en tant qu'actif antitranspirant, mais certaines personnes trouvent que l'application de tels produits peut entraîner une irritation cutanée. D'autre part, les sels d'aluminium bloquent une partie de la transpiration par la formation d'un bouchon partiel dans le canal sudoral et peuvent donner au consommateur l'impression d'un contrôle non naturel de la transpiration. De plus, ils ont également tendance à laisser des traces sur les vêtements.

Il existe donc le besoin de rechercher de nouveaux actifs anti-transpirants pouvant avantageusement remplacer les sels d'aluminium et/ou de zirconium, qui soient efficaces et facilement formulables, tout en étant bien tolérés.

Dans la demande WO93/24105, il a été proposé d'utiliser comme actifs anti-transpirants des polymères formant un film occlusif sur la peau. Les polymères occlusifs proposés sont du type copolymère octacrylamide/acrylates ou du type acétate de vinyle/maléate de butyle/isobornyl acrylates, seuls ou en combinaison avec un polymère PVP/ α -oléfine linéaire comme le PVP/Eicosène. Les exemples de polymères occlusifs cités sont les copolymères Acrylates/Octylacrylamide comme les produits commerciaux Dermacryl 79, Dermacryl LT, Versacryl 40; les dérivés d'acide crotonique comme le produit commercial Resine 282930, les copolymères d'acide méthacrylique/vinylpyrrolidone/acrylate de t-butyle comme le Luvi-flex VMS-35; les copolymères méthylvinyléther/monomaléate d'éthyle comme le produit commercial Gantrez ES225. Ces polymères ont toutefois pour inconvénient de ne pas être suffisamment efficaces sur la diminution de la transpiration. De plus, le caractère occlusif des polymères favorise la prolifération bactérienne.

Dans la demande WO95/27473, il a été proposé d'utiliser comme actifs anti-transpirants des polymères cationiques insolubles dont la chaîne principale est hydrocarbonée, comprenant des groupes ammonium quaternaire hydrophobes pendants.

La demande WO01/54658 décrit des compositions anhydres contenant un monomère de cyanoacrylate réagissant avec la sueur pour former in situ par polymérisation un film sur la peau bouchant les canaux sudoraux.

Le brevet US6387356 décrit des compositions alcooliques comprenant un film

d'ester de cellulose acétate butyrate (CAB 553-0.4, CAB 504-0.2) capable de former un film mince sur la peau caractérisé par une certaine dureté et des propriétés de transport d'eau réduisant ou éliminant la sensation d'humidité liée à la transpiration.

5 La demande DE2947060 décrit des compositions anti-transpirantes contenant une dispersion aqueuse de résine acrylique sans plastifiant.

Ces systèmes anti-transpirants polymériques ne sont pas encore suffisamment performants au niveau de l'efficacité vis-à-vis de la transpiration humaine.

10 Il existe donc le besoin de disposer de nouveaux polymères efficaces contre la transpiration humaine ne présentant pas les inconvénients énoncés précédemment.

La Demanderesse a découvert que, de manière surprenante, l'utilisation de polymères éthyléniques particuliers pouvait permettre d'atteindre cet objectif.

15 Ces polymères peuvent être facilement formulés dans des produits destinés à diminuer la transpiration sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des sels astringents classiques.

20 Un objet de la présente invention est donc un procédé cosmétique de traitement de la transpiration humaine et éventuellement des odeurs corporelles en particulier axillaires, consistant à appliquer sur la surface de la peau une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé, ledit polymère comprenant une première séquence présentant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 85°C et une deuxième séquence présentant une Tg inférieure ou égale à 20°C.

25 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé tel que défini ci-après, comme agent de traitement de la transpiration humaine, notamment dans une composition cosmétique.

30 Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé tel que défini ci-après, et au moins un actif anti-transpirant et/ou un actif déodorant additionnel.

35 Par agent de traitement de la transpiration, on entend toute substance qui a pour effet de diminuer le flux de la sueur et/ou de diminuer la sensation d'humidité liée à la sueur humaine et/ou de masquer la sueur humaine.

40 Par polymère éthylénique, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

Par polymère filmogène, on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques, telles que la peau, les cheveux,

les cils, les ongles.

Par polymère non hydrosoluble, on entend que le polymère n'est pas soluble, selon la définition ci-après.

- 5 Par polymère soluble, on entend que le polymère se dissout dans l'eau ou dans un mélange 50/50 en volume d'eau et d'éthanol, ou bien un mélange d'eau et d'isopropanol, sans modification de pH, à une teneur en matière sèche de 5% en poids, à température ambiante (25°C, 1 atm.). On considère que le polymère est soluble s'il ne forme pas de précipité ou d'agglomérat visible à l'œil, quand il est
10 mis en solution, et qu'il conduit donc à une solution limpide.

De préférence, le polymère selon l'invention est un polymère à structure linéaire ou greffée. Par opposition, un polymère à structure non linéaire ou non greffée est, par exemple, un polymère à structure en étoile ou réticulé.

- 15 Le polymère éthylénique séquencé selon l'invention est préférentiellement préparé exclusivement à partir de monomères monofonctionnels. Cela signifie que le polymère éthylénique séquencé ne contient pas de monomères multifonctionnels qui permettent de casser la linéarité d'un polymère afin d'obtenir un polymère notamment réticulé, en fonction du taux de monomère multifonctionnel.

- 20 De préférence, le polymère selon l'invention est un polymère non élastomère, c'est-à-dire un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

- 25 De manière plus spécifique, par polymère non élastomère, on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée $R_i < 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< 30\%$ et R_{2h} est $< 50\%$.

- Le caractère non élastomérique du polymère peut être déterminé selon le protocole suivant : On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis on le sèche pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative. On obtient alors un film d'environ 100 μm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple, à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une
30 longueur de 80 mm. On impose à ces échantillons sous forme d'éprouvettes une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage. Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.
35 40

On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

- on étire l'éprouvette de 30% (ϵ_{max}), c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0) ;

- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée R_i (en %) est déterminée par la formule suivante :

$$5 \quad R_i = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ϵ_{2h}), deux heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée R_{2h} (en %) est donnée par la formule ci-après :

$$10 \quad R_{2h} = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

Le polymère selon la présente invention est un polymère séquencé, comprenant une première séquence présentant une T_g supérieure ou égale à 85°C et une deuxième séquence présentant une T_g inférieure ou égale à 20°C.

On précise que les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

De préférence, le polymère comprend deux séquences distinctes (dibloc) ou préférentiellement trois séquences distinctes (triblocs).

20 De préférence, lesdites première et deuxième séquences sont incompatibles l'une avec l'autre. Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le solvant de polymérisation majoritaire en poids du polymère séquencé, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (105 Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que

30 ii) chacun des polymères correspondant à la première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé $\pm 15\%$.

Dans le cas d'un mélange de solvants de polymérisation, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs solvants présents, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux. Bien entendu, dans le cas d'une polymérisation réalisée dans un solvant unique, ce dernier est le solvant majoritaire.

Les températures de transition vitreuse (T_g) indiquées sont, sauf indication contraire, des T_g théoriques déterminées à partir des T_g théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 4th éd. (Brandrup, Immergut, Grulke), 1999, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \left(\frac{w_i}{T_{gi}} \right)$$

wi étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et Tgi étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i (exprimée en Kelvin).

5

Le polymère selon l'invention comprend donc une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C, par exemple comprise entre 85 et 175°C, de préférence comprise entre 90 et 150°C, notamment entre 100 et 130°C.

10 Le polymère selon l'invention comprend également une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple comprise entre -100 et 20°C, de préférence comprise entre -80 et 15°C, notamment entre -60 et 10°C.

De préférence, la séquence de Tg supérieure ou égale à 85°C représente 50 à 15 90% en poids, de préférence 60 à 80% en poids, du poids du polymère final. De préférence, la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C représente 5 à 50% en poids, de préférence 10 à 40% en poids, du poids du polymère final.

De préférence, lesdites première et deuxième séquences sont reliées entre elles 20 par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de ladite première séquence et au moins un monomère constitutif de ladite deuxième séquence.

Le segment intermédiaire est de préférence une séquence, ou bloc, comprenant 25 au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère; il peut permettre de "compatibiliser" ces séquences. Ledit segment ou séquence intermédiaire est de préférence un copolymère statistique.

De préférence, ledit segment ou séquence intermédiaire est issu essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

30 Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

De préférence, ledit polymère éthylénique séquencé a un indice de polydispersité 35 Ip supérieur à 2, notamment compris entre 2 et 9, de préférence entre 2,3 et 8, mieux compris entre 2,4 et 7. L'indice de polydispersité Ip est égal au rapport de la masse moyenne en poids Mw sur la masse moyenne en nombre Mn.

On détermine les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) 40 par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique et UV).

La masse moyenne en poids (Mw) du polymère éthylénique séquencé est de préférence comprise entre 35 000 et 300 000, mieux entre 45 000 et 150 000 g/mol.

La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère éthylénique séquencé est de préférence comprise entre 10 000 à 70 000, mieux entre 12 000 et 50 000 g/mol.

5 Chaque séquence, ou bloc, du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents. Cela signifie que chaque séquence peut être un homopolymère ou un copolymère, qui peut être statistique, alterné ou autre; de préférence statistique. La nature chimique et/ou la quantité des monomères constituant chacune des séquences peuvent bien évidemment être choisies par l'homme du métier, sur la base de ses connaissances
10 générales, pour obtenir des séquences ayant les T_g requises.

La séquence ayant une T_g supérieure ou égale à 85°C, ou première séquence, peut donc être un homopolymère ou un copolymère. Elle comprend de préférence au moins un monomère de T_g supérieure ou égale à 85°C.

15 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle peut être issue d'un monomère tel que l'homopolymère préparé à partir de ce monomère a une T_g supérieure ou égale à 85°C.

Dans le cas où cette séquence est un copolymère, elle peut être issue d'un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon à ce que la T_g du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 85°C. Le copolymère peut par exemple comprendre des monomères qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des T_g supérieures ou égales à 85°C, par exemple une T_g allant de 85 à 175°C, seuls ou en mélange avec des monomères qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des T_g inférieures à 85°C, choisis de préférence parmi les monomères
20 ayant une T_g comprise entre -100 à 85°C.

De manière similaire, la séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C, ou deuxième séquence, peut être un homopolymère ou un copolymère. Elle comprend de préférence au moins un monomère de T_g inférieure ou égale à 20°C.

30 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle peut être issue d'un monomère tel que l'homopolymère préparé à partir de ce monomère a une T_g inférieure ou égale à 20°C.

Dans le cas où cette séquence est un copolymère, elle peut être issue d'un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon à ce que la T_g du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C. Elle peut par exemple comprendre des monomères dont l'homopolymère correspondant a une T_g inférieure ou égale à 20°C, par exemple une T_g allant de -100°C à 20°C, seuls ou en mélange avec des monomères dont l'homopolymère correspondant a une
35 T_g supérieure à 20°C, choisis de préférence parmi les monomères ayant une T_g comprise entre 20 et 175°C.

Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse

(T_g) supérieure ou égale à 85°C (aussi appelés monomères de T_g supérieure ou égale à 85°C) peuvent être choisis parmi les monomères suivants, seuls ou en mélange :

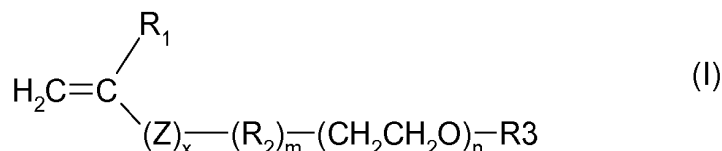
- 5 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ dans laquelle R₁ représente un groupe méthyle ou tertiobutyle; ou un groupe cycloalkyle en C₆ à C₁₂ tel que isobornyle;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2=\text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle en C₆ à C₁₂ tel que isobornyle, ou un groupe tertiobutyle;
- 10 - les (méth)acrylamides de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONR}_7\text{R}_8$ ou $\text{CH}_2=\text{CH-COONR}_7\text{R}_8$, dans laquelle R₇ et R₈ identiques ou différent, représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou isopropyle; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement ramifié en C₃ à C₅ tels qu'un groupement isopropyl, sec-butyle, tertio-butyle, 1-méthylbutyle; on peut citer le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide et le N,N-diméthylacrylamide;
- 15 - le styrène et ses dérivés, tels que le chlorostyrène.

Tout particulièrement, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertiobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

20 Les monomères dont l'homopolymère a une T_g inférieure ou égale à 20°C peuvent être choisis parmi les monomères suivants, seuls ou en mélange:

- les acrylates de formule $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$, avec R₃ représentant un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis
- 25 parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F);
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$, avec R₄ représentant un groupe alkyle en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit
- 30 groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I, F);
- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$ où R₅ représente un groupe
- 35 alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;
- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂, tels que le butylvinyléther et le laurylvinyléther ;
- les N-alkyl en C₄-C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide.

40 Parmi les monomères ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C, on peut également citer les monomères de formule (I) ci-après, seul ou en mélange :



dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;
- Z est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH3-, -OCO-,
5 -O-, -SO2- -CO-O-CO- ou -CO-CH2-CO-;
- x est 0 ou 1;
- R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- 10 - m est 0 ou 1;
- n est un entier compris entre 3 et 300 inclus;
- R3 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

15

De préférence, x = 1 et Z représente COO ou CONH, préférentiellement COO.

Dans le radical R2, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit radical R2, ou bien ledit radical R2 peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que hydroxy, amino (NH2, NHR' ou NR'R" avec R' et R" identiques ou différents représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22, notamment méthyle ou éthyle), -CF3, -CN, -SO3H ou -COOH.

20

En particulier, R2 peut comprendre un groupement -O-, -N(R)-, -CO- et leur combinaison, et notamment -O-CO-O-, -CO-O-, -N(R)CO-; -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, avec R représentant H ou un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22, comprenant éventuellement 1 à 12 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Cl, Br, Si et P.

25

Notamment R2 peut être :

- 30 - un radical alkylène ayant 1 à 20 atomes de carbone, tel que méthylène, éthylène, n-propylène, isopropylène, n-butylène, isobutylène, tertiobutylène, pentylène, isopentylène, n-hexylène, isohexylène, heptylène, isoheptylène, n-octylène, iso-octylène, nonylène, isononylène, décylène, isodécylène, n-dodécylène, isododécylène, tridécylène, n-tétradécylène, hexadécylène, n-octadécylène, docosanylène, arachinylène;
- 35 - un radical cycloalkylène ayant 5 à 10 atomes de carbone, substitué ou non, tel que cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène, cyclooctylène, cyclononylène, cyclodécylène;
- un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par
40 un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

- un radical benzylène $-C_6H_4-CH_2-$ éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- un radical de formule $-CH_2-O-CO-O-$, $CH_2-CH_2-O-CO-O-$, $-CH_2-CO-O-$, $-CH_2-CH_2-CO-O-$, $-CH_2-O-CO-NH-$, $-CH_2-CH_2-O-CO-NH-$; $-CH_2-NH-CO-NH-$, $-CH_2-CH_2-NH-CO-NH-$; $-CH_2-CHOH-$, $-CH_2-CH_2-CHOH-$, $-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH_2-CH(NHR')$, $-CH_2-CH(NHR')$, $-CH_2-CH_2-CH(NR'R'')$, $-CH_2-CH(NR'R'')$, $-CH_2-CH_2-CH_2-NR'$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$; $-CH_2-CH_2-CHR'-O-$ avec R' et R'' représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22 comprenant éventuellement 1 à 12 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- ou un mélange de ces radicaux.

De préférence R2 peut être :

- un radical alkylène ayant 1 à 20 atomes de carbone, notamment méthylène, éthylène, n-propylène, n-butylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène;
- un radical phénylène $-C_6H_4-$ (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou
- un radical benzylène $-C_6H_4-CH_2-$ éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

De préférence, n est compris entre 5 et 200 inclus, et encore mieux entre 6 et 120 inclus, voire entre 7 et 50 inclus.

De préférence, R3 est un atome d'hydrogène; un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; un radical alkyle en C1-C30, notamment C1-C22, voire C2-C16, comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; un radical cycloalkyle en C3-C12, notamment C4-C8, voire C5-C6, comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

Parmi les radicaux R3, on peut citer les chaînes méthyle, éthyle, propyle, benzyle, éthylhexyle, lauryle, stéaryle, béhényle ($-(CH_2)_{21}-CH_3$), et également les chaînes alkyles fluorées telles que par exemple heptadecafluorooctyl sulfonyl amino éthyle $CF_3-(CF_2)_7-SO_2-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2$; ou encore les chaînes $-CH_2-CH_2-CN$, succinimido, maléimido, mésityle, tosyle, triéthoxysilane ou phtalimide.

Préférentiellement, les monomères de formule (I) sont tels que :

- $x=1$ et Z représente COO,
- $m=0$,

- n= 6 à 120 inclus,
- R3 est choisi parmi un atome d'hydrogène; un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12; un radical alkyle en C1-C30, notamment C1-C22, voire C2-C16.

5

De préférence, les monomères de formule (I) ont un poids moléculaire compris entre 300 et 5000 g/mol.

Parmi les monomères de formule (I) particulièrement préférés, on peut citer :

- 10 - le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle; Z est COO, x = 1, m=0 et R3 = H;
- le (méth)acrylate de méthyl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de méthoxy-poly(éthylèneglycol), dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, x = 1, m=0 et R3 = méthyle;
- 15 - les (méth)acrylate d'alkyl-poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, x = 1, m=0 et R3 = alkyl.
- les (méth)acrylates de phényl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) phényl éther, dans lequel R1 est H ou méthyl, Z est COO, x = 1, m=0 et R3 = phényle.

20

Des exemples de monomères commerciaux sont :

- le CD 350 (méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol 350) et le CD 550 (méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol 550), fourni par SARTOMER Chemicals;
- 25 - le M90G (méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol (9 unités de répétition)) et le M230G (méthacrylate de méthoxy-polyéthylène glycol (23 unités de répétitions)) disponibles chez Shin-Nakamura Chemicals;
- les méthacrylates de méthoxy-poly(éthylène glycol) de poids moléculaires moyens 300, 475 ou 1100, disponibles chez Sigma-Aldrich;
- 30 - l'acrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol) de poids moléculaire moyen 426 disponible chez Sigma-Aldrich;
- les méthacrylates de méthoxy-poly(éthylène glycol) disponibles chez LAPORTE sous les dénominations commerciales : MPEG 350, MPEG 550, S10W, S20W, ou chez Cognis sous la dénomination BISOMER.
- 35 - les poly(éthylène glycol) monométhyl éther, mono(succinimidyl succinate) ester de poids moléculaire moyen 1900 ou 5000, de chez Polysciences;
- le méthacrylate de béhényl poly(éthylèneglycol PEG-25), disponible chez Rhodia, sous la dénomination SIPOMER BEM;
- les acrylates de poly(éthylène glycol) phényl éther de poids moléculaires moyens
- 40 236, 280 ou 324 disponibles chez Aldrich;
- le méthoxy polyéthylène glycol 5000 2-(vinyl sulfonyl) éthyl éther disponible commercialement chez Fluka;
- le méthacrylate de polyéthylène glycol éthyl éther disponible chez Aldrich ;

- les méthacrylates de polyéthylène glycol 8000, 4000, 2000 de Monomer & Polymer Dajac laboratories.
- le méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol) 2000 Norsocryl 402 d'Arkema;
- le méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol) 5000 Norsocryl 405 d'Arkema;
- 5 - le poly(éthylène glycol) méthyléther acrylate d'Aldrich, Mn=454 g/mol, DP = 8-9.

Tout particulièrement, parmi les monomères de Tg inférieure à 20°C, on peut citer les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate
10 d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle; ainsi que les (méth)acrylates de poly(éthylène glycol) et les (méth)acrylates d'alkyl-poly(éthylène glycol), plus particulièrement les méthacrylates de méthyl-poly(éthylène glycol); et leurs mélanges.

Le polymère selon l'invention peut également comprendre des monomères additionnels, qui peuvent être choisis parmi, seuls ou en mélange :

- 15 - les monomères à insaturation éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropane-
20 sulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
- les monomères à insaturation éthylénique comprenant au moins une fonction hydroxyle comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle,
- 25 - les monomères à insaturation éthylénique comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropylméthacrylamide et les sels de ceux-ci.

La séquence de Tg supérieure ou égale à 85°C comprend de préférence au moins
30 un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ et au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$ dans laquelle R, identique ou différent, représente un groupe cycloalkyle en C4 à C12, de préférence un cycloalkyle en C8 à C12; de préférence R est identique dans les monomères; de préférence, ces monomères sont l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle.

35 Le monomère acrylate et le monomère méthacrylate sont de préférence dans des propositions massiques comprises entre 30:70 et 70:30, de préférence entre 40:60 et 60:40, notamment de l'ordre de 50:50.

La première séquence peut être obtenue exclusivement à partir d'acrylate et de méthacrylate d'isobornyle, qui sont de préférence dans une proposition massique
40 acrylate/méthacrylate comprise entre 30:70 et 70:30, de préférence entre 40:60 et 60:40, notamment de l'ordre de 50:50.

La séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C comprend de préférence au moins

un monomère choisi parmi, seul ou en mélange :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$ dans laquelle R_3 représente un groupe alkyle non substitué en C1 à C12, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou

5 plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S; notamment l'acrylate d'isobutyle,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$, dans laquelle R_4 représente un groupe alkyle non substitué en C6 à C12 linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S.

10 - l'acide (méth)acrylique;

- les monomères de formule (I) de préférence avec $x=1$ et $\text{Z}=\text{COO}$.

Préférentiellement, la séquence de T_g inférieur ou égale à 20°C comprend de l'acide acrylique et/ou de l'acide méthacrylique.

15 Le polymère éthylénique séquencé peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- on peut introduire une partie du solvant de polymérisation dans un réacteur adapté, on chauffe jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),

20 - une fois cette température atteinte, on peut ajouter les monomères constitutifs de la première séquence, en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation, - au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90% de préférence, on peut introduire les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur,

25 - on peut laisser réagir le mélange pendant un temps T' (allant notamment de 3 à 6 heures) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante (25°C), de manière à obtenir le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant, ou un mélange de solvants, notamment choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools en C1-30 C6 tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange d'acétate de butyle et d'isopropanol ou est l'isododécane.

L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer, par exemple, le 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonox®141 par la société Akzo Nobel.

35 Le polymère éthylénique séquencé selon l'invention est préparé de préférence par polymérisation radicalaire libre et non par polymérisation contrôlée ou vivante. En particulier, la polymérisation est réalisée en l'absence d'agents de contrôle, et en particulier en l'absence d'agent de contrôle classiquement utilisés dans les procédés de polymérisation vivante ou contrôlée tels que les nitroxydes, les alcoxyamines, les dithioesters, les dithiocarbamates, les dithiocarbonates ou xanthates, les trithiocarbonates, les catalyseurs à base de cuivre, par exemple.

40

Quand il est présent, le segment, ou la séquence intermédiaire, qui relie la première séquence et la deuxième séquence du polymère séquencé peut résulter de la polymérisation d'au moins un monomère de la première séquence, restant disponible après la polymérisation à un taux de conversion d'au maximum 90% pour former la première séquence, et d'au moins un monomère de la deuxième séquence, ajouté dans le mélange réactionnel. La formation de la deuxième séquence est initiée lorsque les monomères de la première séquence ne réagissent plus ou ne s'incorporent plus dans la chaîne polymérique soit parce qu'ils sont tous consommés soit parce que leur réactivité ne leur permet plus de l'être. Ainsi le segment intermédiaire comprend les monomères de la première séquence disponibles, résultant d'un taux de conversion de ces premiers monomères inférieur ou égal à 90%, lors de l'introduction des monomères de la deuxième séquence lors de la synthèse du polymère.

Les polymères éthyléniques séquencés selon l'invention sont présents de préférence dans la composition cosmétique à une concentration de 0,05 à 35% en poids, de préférence 0,1 à 20% en poids, préférentiellement 0,5 à 15% en poids, et encore mieux 1 à 10% en poids, de matière sèche (MS) de polymère, par rapport au poids total de la composition.

Ladite composition cosmétique peut en outre comprendre un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles. Ledit milieu présente de préférence une odeur, une couleur et un toucher agréables, compatibles avec une utilisation cosmétique, et ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs) susceptibles de détourner le consommateur d'utiliser cette composition.

La composition selon l'invention se présente de préférence sous forme de gel aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, ou bien de solution aqueuse, hydroalcoolique ou alcoolique.

Elle peut aussi se présenter sous forme d'une composition anhydre. On entend par composition anhydre une composition contenant moins de 2% en poids d'eau, voire moins de 0,5% d'eau, et notamment exempte d'eau (0%), l'eau n'étant pas ajoutée lors de la préparation de la composition mais correspondant à l'eau résiduelle apportée par les ingrédients mélangés.

Il peut également s'agir d'une composition conditionnée sous forme pressurisée dans un dispositif aérosol ou dans un flacon pompe; ou bien conditionnée dans un dispositif muni d'une paroi ajourée notamment une grille; ou bien conditionnée dans un dispositif muni d'un applicateur à billes ("roll-on).

Selon leur présentation, elles peuvent comprendre les ingrédients généralement utilisés dans ce type de produits et bien connus de l'homme de l'art.

Le milieu cosmétiquement acceptable peut comprendre une phase aqueuse qui contient de l'eau et en général des solvants solubles ou miscibles dans l'eau, tels que les monoalcools à chaîne courte par exemple en C1-C4 comme l'éthanol, l'isopropanol; les diols ou les polyols comme l'éthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol, le 1,3-butylène glycol, l'hexylèneglycol, le diéthylèneglycol, le di-propylèneglycol, le 2-éthoxyéthanol, le diéthylèneglycol monométhyléther, le triéthylèneglycol monométhyléther et le sorbitol. On utilisera plus particulièrement le propylèneglycol et la glycérine, le propane 1,3 diol.

10 La composition selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs actifs anti-transpirants, en particulier des sels ou complexes, notamment d'aluminium et/ou de zirconium. De préférence, ils sont choisis parmi les halohydrates d'aluminium; les halohydrates d'aluminium et de zirconium, les complexes d'hydroxychlorure de zirconium et d'hydroxychlorure d'aluminium, avec ou sans un acide aminé
15 tels que ceux décrits dans le brevet US3792068.

Parmi les sels d'aluminium, on peut citer le chlorhydrate d'aluminium sous forme activée ou non activée, l'aluminium chlorohydrate, le complexe aluminium chlorohydrate polyéthylèneglycol, le complexe aluminium chlorohydrate propylèneglycol, l'aluminium dichlorohydrate, le complexe aluminium dichlorohydrate polyéthylèneglycol, le complexe aluminium dichlorohydrate propylèneglycol, l'aluminium sesquichlorohydrate, le complexe aluminium sesquichlorohydrate polyéthylèneglycol, le complexe aluminium sesquichlorohydrate propylèneglycol, le sulfate d'aluminium tamponné par le lactate de sodium et d'aluminium.

20 Parmi les sels d'aluminium et de zirconium, on peut citer l'aluminium zirconium octachlorohydrate, l'aluminium zirconium pentachlorohydrate, l'aluminium zirconium tetrachlorohydrate, l'aluminium zirconium trichlorohydrate.

Les complexes d'hydroxychlorure de zirconium et d'hydroxychlorure d'aluminium avec un acide aminé sont généralement connus sous l'appellation ZAG (lorsque l'acide aminé est la glycine). Parmi ces produits, on peut citer les complexes aluminium zirconium octachlorohydrate glycine, aluminium zirconium pentachlorohydrate glycine, aluminium zirconium tetrachlorohydrate glycine et aluminium zirconium trichlorohydrate glycine.

25 Les actifs, sels ou complexes anti-transpirants peuvent être présents dans la composition selon l'invention à raison d'environ 0,5 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.
35

La composition selon l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs actifs déodorants.

40 Les actifs déodorants peuvent être des agents bactériostatiques ou des agents bactéricides agissant sur les germes des odeurs axillaires, comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphényléther (®Triclosan), le 2,4-dichloro-2'-hydroxydiphényléther, le 3',4',5'-trichlorosalicylanilide, la 1-(3',4'-dichlorophenyl)-3-(4'-chlorophenyl)urée (®Triclocarban) ou le 3,7,11-triméthylododéca-2,5,10-triéol

(®Farnesol); les sels d'ammonium quaternaires comme les sels de cetyltriméthylammonium, les sels de cétylpyridinium, le DPTA (acide 1,3-diaminopropane-tétraacétique), le 1,2 decanediol (SYMCLARIOL de la société Symrise); les dérivés de glycérine comme par exemple le Caprylic/Capric Glycerides (CAPMUL MCM de Abitec), le caprylate ou caprate de glycerol (DERMOSOFT GMCY et DERMOSOFT GMC de STRAETMANS), le Polyglyceryl-2 Caprate (DERMOSOFT DGMC de STRAETMANS), les dérivés de biguanide comme les sels de polyhexaméthylène biguanide; la chlorhexidine et ses sels; le 4-Phenyl-4,4-diméthyl-2-butanol (SYMDEO MPP de Symrise); les sels de zinc comme le salicylate de zinc, le gluconate de zinc, le pidolate de zinc, le sulfate de zinc, le chlorure de zinc, le lactate de zinc, le phénolsulfonate de zinc; l'acide salicylique et ses dérivés tels que l'acide n-octanoyl-5-salicylique.

Les actifs déodorants peuvent être des absorbeurs d'odeur comme les ricinoléates de zinc, le bicarbonate de sodium; les zéolithes d'argent ou métalliques ou sans argent, les cyclodextrines et leurs dérivés. Il peut également s'agir de chélatants tels que la DISSOLVINE GL-47-S de Akzo Nobel, l'EDTA et le DPTA. Il peut s'agir également de polyol de type glycérine ou 1,3-propanediol (ZEMEA PROPANEDIOL commercialisé par Dupont Tate and Lyle Bioproducts); ou encore d'inhibiteur enzymatique tel que le citrate de triéthyle; ou l'alun.

En cas d'incompatibilité et/ou pour les stabiliser, par exemple, certains des actifs mentionnés ci-dessus peuvent être incorporés dans des sphérules, notamment des vésicules ioniques ou non ioniques, et/ou des nanoparticules (nanocapsules et/ou nanosphères).

Les actifs déodorants peuvent être présents dans les compositions selon l'invention à une concentration de 0,01 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

Afin d'améliorer l'homogénéité de la composition, elle peut comprendre un ou plusieurs agents de suspension, choisis de préférence parmi les argiles montmorillonites modifiées hydrophobes comme les bentonites ou hectorites modifiées hydrophobes. On peut citer par exemple le produit Stearalkonium Bentonite (nom CTFA) (produit de réaction de la bentonite et de l'ammonium quaternaire chlorure de stéaralkonium) tel que le produit commercial vendu sous le nom TIXOGEL MP 250 par la société Sud Chemie Rheologicals, United Catalysts Inc ou le produit Distéardimonium Hectorite (nom CTFA) (produit de réaction de l'hectorite et du chlorure de distéaryldimonium) vendu sous le nom de Bentone 38 ou Bentone Gel par la société Elementis Specialities.

D'autres agents de suspension peuvent être utilisés, en l'occurrence dans des milieux hydrophiles, aqueux et/ou éthanoliques; il s'agit par exemple de dérivés cellulosiques, de xanthane, guar amidon, caroube, agar agar.

Les agents de suspension peuvent être présents en une quantité de 0,1 à 5% en poids, préférentiellement 0,2 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon une forme particulière de l'invention, les compositions selon l'invention comprennent en plus une poudre organique.

On entend par "poudre organique", tout solide insoluble dans le milieu à température ambiante (25°C).

5 Comme poudres organiques susceptibles d'être utilisées, on peut citer les particules de polyamide, notamment celles vendues sous les dénominations ORGASOL par la société Atochem; les fibres de Nylon 6,6 notamment les fibres de polyamide commercialisées par les Etablissements P Bonte sous le nom Polyamide 0.9 Dtex 0.3 mm (non INCI : Nylon 6,6 ou Polyamide-6,6) ayant un diamètre moyen de 6 µm, un poids d'environ 0,9 dtex et une longueur allant de 0,3 mm à 1,5 mm; les poudres de polyéthylène; les microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP; les microsphères de polyméthacrylate de méthyle, commercialisées par exemple sous la dénomination MICROSPHERE M-100 par la société Matsumoto ou sous la dénomination COVABEAD LH85 par la société Wacker; les microsphères de poly méthacrylate de méthyle creuses (granulométrie: 6,5-10,5 µ) notamment commercialisées sous la dénomination GANZPEARL GMP 0800 par Ganz Chemical; les microbilles de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol (taille: 6.5-10.5 µ) notamment commercialisées sous la dénomination GANZPEARL GMP 0820 par Ganz Chemical ou MICROSPONGE 5640 par la société Amcol Health & Beauty Solutions; les poudres de copolymère éthylène-acrylate, comme celles commercialisées sous la dénomination FLOBEADS par la société Sumitomo Seika Chemicals; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment les microsphères formées d'un terpolymère de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate, en particulier commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast sous les références 551 DE 12 (granulométrie d'environ 12 µm et masse volumique 40 kg/m³), 551 DE 20 (granulométrie d'environ 30 µm et masse volumique 65 kg/m³), 551 DE 50 (granulométrie d'environ 40 µm), ou les microsphères commercialisées sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les poudres d'amidon, notamment d'amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, telles que les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinate, notamment commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone, notamment TOSPEARL 240; les poudres d'acides aminés telles que la poudre de lauroyllysine notamment commercialisée sous la dénomination AMIHOPE LL-11 par la Société Ajinomoto; les particules de microdispersion de cire, qui ont de préférence des dimensions moyennes inférieures à 1 µm et notamment allant de 0,02 µm à 1 µm, et qui sont constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires, telles

que les produits commercialisés sous la dénomination Aquacer par la société Byk Cera, et notamment Aquacer 520 (mélange de cires synthétiques et naturelles), Aquacer 514 ou 513 (cire de polyéthylène), Aquacer 511 (cire polymérique), ou telles que les produits commercialisés sous la dénomination Jonwax 120 par la société Johnson Polymer (mélange de cires de polyéthylène et de paraffine) et sous la dénomination Ceraflour 961 par la société Byk Cera (cire de polyéthylène modifiée micronisée); et leurs mélanges.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les agents hydratants, les vitamines, des bactéricides, les conservateurs, les polymères, les parfums, les agents épaississants, des agents propulseurs ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique pour ce type d'application.

Bien entendu, l'homme de métier veillera à choisir ces éventuels composés complémentaires et leur quantité de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition cosmétique conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les épaississants peuvent être choisis parmi les polymères carboxyvinyles tels que les Carbopols (Carbomers) et les Pemulen (Copolymère acrylate/C10-C30-alkylacrylate); les polyacrylamides comme par exemple les copolymères réticulés vendus sous les noms Sepigel 305 (nom CTFA: polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom CTFA: acrylamide / sodium acryloyldimethyl-aurate copolymer / isohexadecane / polysorbate 80) par la société Seppic; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination commerciale Hostacerin AMPS® (nom CTFA : ammonium polyacryloyldimethyl taurate ou le SIMULGEL 800 commercialisé par la société SEPPIC (nom CTFA : sodium polyacryloyldimethyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate); les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate comme le SIMULGEL NS et le SEPINOV EMT 10 commercialisés par la société SEPPIC; les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyéthylcellulose, la cetylhydroxyéthylcellulose; les polysaccharides et notamment les gommes telles que la gomme de xanthane, les gommes de guar hydroxypropylée ; les silices comme par exemple la Bentone Gel MIO vendue par la société NL INDUSTRIES ou la Veegum Ultra, vendue par la société POLYPLASTIC.

Les épaississants peuvent également être cationiques comme par exemple le POLYQUATERNIUM-37 commercialisé sous la dénomination Salcare SC95 (Polyquaternium-37 (And) Mineral Oil (And) PPG-1 Trideceth-6) ou Salcare SC96 (Polyquaternium-37 (And) Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate (And) PPG-1-Trideceth-6) ou d'autres polymères cationiques réticulés comme par

exemple ceux de nom CTFA Copolymère Ethylacrylate / Diméthylamino Ethyl Méthacrylate Cationique En Emulsion.

Les quantités de ces différents constituants pouvant être présents dans la composition cosmétique selon l'invention sont celles classiquement utilisées dans compositions pour le traitement de la transpiration.

Ainsi que mentionné plus haut, les compositions selon l'invention peuvent être pressurisées et être conditionnées dans un dispositif aérosol constitué par un récipient comprenant une composition anti-transpirante telle que définie précédemment, et au moins un agent propulseur et un moyen de distribution de ladite composition aérosol.

Les propulseurs généralement utilisés dans ce type de produits et bien connus de l'homme de l'art, sont par exemple le diméthyléther (DME); les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, et leurs mélanges, éventuellement avec au moins un hydrocarbure chloré et/ou fluoré; parmi ces derniers, on peut citer les composés vendus par la société Dupont de Nemours sous les dénominations Fréon® et Dymel®, et en particulier le monofluorotrichlorométhane, le difluorodichlorométhane, le tétrafluorodichloroéthane et le 1,1-difluoroéthane vendu notamment sous la dénomination commerciale DYMEL 152 A par la société Dupont. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, l'azote ou l'air comprimé.

Les compositions anti-transpirantes telles que définies précédemment et l'agent propulseur peuvent se trouver dans le même compartiment ou dans des compartiments différents dans le récipient aérosol. Selon l'invention, la concentration en agent propulseur varie généralement de 5 à 95% en poids pressurisée et plus préférentiellement de 50 à 85% en poids par rapport au poids total de la composition pressurisée.

Le moyen de distribution, qui forme une partie du dispositif aérosol, est généralement constitué par une valve de distribution commandée par une tête de distribution, elle-même comprenant une buse par laquelle la composition aérosol est vaporisée. Le récipient contenant la composition pressurisée peut être opaque ou transparent. Il peut être en verre, en matériau polymérique ou en métal, recouvert éventuellement d'une couche de vernis protecteur.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un stick, gel, crème, lotion, ou spray déodorant ou antitranspirant.

L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants.

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'isobutyle/acide acrylique)

On introduit 300 g d'isododécane dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de 25°C à 90°C en 1 heure. On ajoute ensuite, à

90°C et en 1 heure, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 105 g d'acrylate d'isobornyle et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel). Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C. On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 75 g d'acrylate d'isobutyle, 15 g d'acide acrylique et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane. Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% dans l'isododécane de matière sèche (MS) de polymère comprenant une première séquence poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 128°C, une deuxième séquence poly(acrylate d'isobutyle/acide acrylique) ayant une Tg de -9°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'isobutyle/acide acrylique.

Exemple 2 : préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle (35)/méthacrylate d'isobornyle (35)/acide acrylique (5)/méthacrylate de PEG (25))

De façon similaire à l'exemple 1, on prépare une solution à 50% dans l'isododécane de matière sèche de polymère comprenant une première séquence poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 128°C, une deuxième séquence poly(méthacrylate de PEG (Bisomer MPEG550) /acide acrylique) ayant une Tg de -48°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate de PEG/ acide acrylique.

Mn = 22 600 g/mol; Mw = 56 700 g/mo; Ip = Mw/Mn = 2,5.

Exemple 3 : Spray

On prépare un spray antitranspirant anhydre comprenant (% en poids) :

Ingrédients	%
Polymère de l'exemple 1 (à 50% dans l'isododécane)	20% MS (40% dispersion)
Isododécane	Qsp 100%

Exemple 4 : Spray

On prépare un spray antitranspirant anhydre comprenant (% en poids) :

Ingrédients	%
Polymère de l'exemple 2 (à 50% dans l'isododécane)	20% MS (40% dispersion)
Isododécane	Qsp 100%

Exemple 5

On effectue un test d'efficacité antitranspirante sur un panel de 24 femmes de 18

à 60 ans au moyen d'un appareil du type Skinchip®.

L'appareil Skinchip® est un appareil qui mesure l'impédance et qui la retranscrit en niveau de gris. Il est constitué d'une matrice de capteurs mesurant la permittivité électrique. Celle-ci dépend de l'hydratation de la peau et de la distance peau/capteur. Chaque capteur de la matrice donne une information codée qui constitue ensuite une image en noir et blanc. Les pixels noirs correspondent à une peau hydratée et/ou à un contact entre la surface de la sonde et la peau. Les pixels blancs correspondent à une peau sèche et/ou à un éloignement de la sonde par rapport à la peau (ride, sillon). Après analyse du rapport entre le noir et le blanc, on peut déterminer l'état d'hydratation de la peau mais également sa texture et son relief (rides). Pour l'acquisition, on pose le capteur sur la zone étudiée (taille de la zone : 3 x 2,5 cm²). Grâce au logiciel d'acquisition d'images, on peut visualiser la surface de la peau à l'écran.

15 Panel

24 femmes de 18 à 60 ans

dos large et plat

Peau normale à sèche

Transpiration corps moyenne à beaucoup

20 Absence de pathologie dermatologique

Taux de sébum < 5µg/cm² , 2 heures après douche

Absence de sudation (visualisation Skinchip®) après 30 min de période de conditionnement

Délimitation de 24 mini zones de dimension 3 x 2,5 cm²

25 16 zones produits dont 8 zones peau nue

Application :

- Quantité appliquée: 33 mg ± 3 mg

- Répartition homogène des produits avec doigtier sans massage

30 - Pause des produits sur la peau pendant 15 min

Sudation

- Stimulation par absorption de 2 verres d'eau

- Sauna à 40°C en position allongée

35

Mesure de l'efficacité

On calcule un indice de réduction de la surface occupée par la sueur (produit versus peau nue)

40 Cinématique d'acquisition d'images au Skinchip dans le sauna après 25 min de sudation

Images au Skinchip® sont analysées avec le SWEATCHIP®.

Deux paramètres permettent de déterminer la surface occupée par la sueur :

Surface = nombre de spot x taille moyenne

On nomme :

- S la surface occupée par la sueur, sur la peau traitée par la composition,
- S0 la surface occupée par la sueur, sur la peau non traitée par la composition.

5 On détermine l'indice efficacité antitranspirante (IE en %) à 40 minutes selon l'équation suivante : $IE = 100 \times (S - S_0) / S_0$

On estime que la composition est efficace quand IE est supérieur à 60%.

Résultats

10

Exemple	Indice d'efficacité antitranspirante (%)
Exemple 1 (à 20% MS)	76
Exemple 2 (à 20% MS)	90

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé cosmétique de traitement de la transpiration humaine et éventuelle-
ment des odeurs corporelles en particulier axillaires, consistant à appliquer sur la
surface de la peau une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement
acceptable, au moins un polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et sé-
quencé, ledit polymère comprenant une première séquence présentant une tem-
pérature de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 85°C et une deuxième
10 séquence présentant une Tg inférieure ou égale à 20°C.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans le polymère :
- la séquence de Tg supérieure ou égale à 85°C représente 50 à 90% en poids, de
préférence 60 à 80% en poids, du poids du polymère final; et/ou
15 - la séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C représente 5 à 50% en poids, de
préférence 10 à 40% en poids, du poids du polymère final.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdites pre-
mière et deuxième séquences sont reliées entre elles par un segment intermé-
20 diaire comprenant au moins un monomère constitutif de ladite première séquence
et au moins un monomère constitutif de ladite deuxième séquence.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le polymère
éthylénique séquencé a un indice de polydispersité I_p supérieur à 2, notamment
25 compris entre 2 et 9, de préférence entre 2,3 et 8, mieux compris entre 2,4 et 7.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel :
- la masse moyenne en poids (Mw) du polymère éthylénique séquencé est com-
prise entre 35 000 et 300 000, mieux entre 45 000 et 150 000 g/mol; et/ou
30 - la masse moyenne en nombre (Mn) du polymère éthylénique séquencé est com-
prise entre 10 000 à 70 000, mieux entre 12 000 et 50 000 g/mol.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la séquence
35 ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C, comprend au moins un monomère de
Tg supérieure ou égale à 85°C choisi parmi les monomères suivants, seuls ou en
mélange :
- les méthacrylates de formule $CH_2=C(CH_3)-COOR_1$ dans laquelle R1 représente
un groupe méthyle ou tertiobutyle; ou un groupe cycloalkyle en C6 à C12;
- les acrylates de formule $CH_2=CH-COOR_2$ dans laquelle R2 représente un
40 groupe cycloalkyle en C6 à C12, ou un groupe tertiobutyle;
- les (méth)acrylamides de formule $CH_2=C(CH_3)-CONR_7R_8$ ou
 $CH_2=CH-COONR_7R_8$,
dans laquelle R7 et R8 identiques ou différent, représentent un atome

d'hydrogène, un groupe méthyle ou isopropyle; ou R7 représente H et R8 représente un groupement ramifié en C3 à C5;

- le styrène et ses dérivés, tels que le chlorostyrène.

5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 85°C, comprend au moins un monomère de Tg supérieure ou égale à 85°C choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertibutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

10 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, comprend au moins un monomère de Tg inférieure ou égale à 20°C choisi parmi les monomères suivants, seuls ou en mélange:

- les acrylates de formule CH₂=CHCOOR₃, avec R₃ représentant un groupe alkyle en C1 à C12, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène;

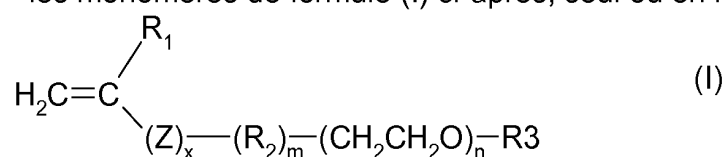
15 - les méthacrylates de formule CH₂=C(CH₃)-COOR₄, avec R₄ représentant un groupe alkyle en C6 à C12 linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène;

20 - les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH=CH₂ où R₅ représente un groupe alkyle en C4 à C12 linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C4 à C12;

- les N-alkyl en C4 à C12 acrylamides;

- les monomères de formule (I) ci-après, seul ou en mélange :



30

dans laquelle :

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

- Z est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO-, -O-, -SO₂- -CO-O-CO- ou -CO-CH₂-CO-;

35 - x est 0 ou 1;

- R₂ est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

- m est 0 ou 1;

40 - n est un entier compris entre 3 et 300 inclus;

- R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éven-

tuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, comprend au moins un monomère de Tg inférieure ou égale à 20°C choisi parmi les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertio-butyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle; ainsi que les (méth)acrylates de poly(éthylène glycol) et les (méth)acrylates d'alkyl-
10 poly(éthylène glycol), plus particulièrement les méthacrylates de méthylpoly(éthylène glycol); et leurs mélanges.

15 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le polymère éthylénique séquencé est présent dans la composition cosmétique à une concentration de 0,05 à 35% en poids, de préférence 0,1 à 20% en poids, préférentiellement 0,5 à 15% en poids, et encore mieux 1 à 10% en poids, de matière sèche (MS) de polymère, par rapport au poids total de la composition.

20 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition cosmétique comprend en outre au moins un actif antitranspirant et/ou au moins un actif déodorant.

25 12. Utilisation d'au moins un polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 9, comme agent de traitement de la transpiration humaine, notamment dans une composition cosmétique.

30 13. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère éthylénique filmogène non hydrosoluble et séquencé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 9, et au moins un actif antitranspirant et/ou un actif déodorant additionnel.

35 14. Composition cosmétique selon la revendication 13, se présentant sous la forme d'un stick, gel, crème, lotion, ou spray déodorant ou antitranspirant; sous forme de gel aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, ou bien de solution aqueuse, hydroalcoolique ou alcoolique; ou encore sous forme d'une composition anhydre; ou bien sous forme pressurisée dans un dispositif aérosol ou dans un flacon pompe; ou bien conditionnée dans un dispositif muni d'une paroi ajourée notamment une grille; ou bien conditionnée dans un dispositif muni d'un applicateur à
40 billes ("roll-on).



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 749963
FR 1152732

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2010/054921 A1 (OREAL [FR]; ARNAUD LAURENCE [FR]; RIBERY DELPHINE [FR]; CASSIER MATTHI) 20 mai 2010 (2010-05-20) * page 29, ligne 17; revendication 1 *	1-11	A61K8/84 A61Q15/00 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q C08F
X	US 5 508 024 A (TRANNER FRANK [US]) 16 avril 1996 (1996-04-16) * revendication 1; exemple 7 *	1-14	
X	US 6 410 005 B1 (GALLEGUILLOS RAMIRO [US] ET AL) 25 juin 2002 (2002-06-25) * colonne 28, ligne 35-39; tableaux 10-11 *	13,14	
X	FR 2 887 770 A1 (OREAL [FR]) 5 janvier 2007 (2007-01-05) * exemples 1-3 *	13,14	
X	FR 2 911 499 A1 (OREAL [FR]) 25 juillet 2008 (2008-07-25) * revendication 1; exemples 1-6 *	13,14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 décembre 2011		Vayssié, Stéphane	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1152732 FA 749963**

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 01-12-2011

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 2010054921	A1	20-05-2010	EP 2358444 A1	24-08-2011
			WO 2010054921 A1	20-05-2010

US 5508024	A	16-04-1996	AU 4384493 A	30-12-1993
			CA 2136413 A1	09-12-1993
			CN 1084057 A	23-03-1994
			EC SP930932 A	07-03-1994
			US 5508024 A	16-04-1996
			WO 9324105 A1	09-12-1993

US 6410005	B1	25-06-2002	AU 2000256320 B2	02-06-2005
			BR 0015897 A	06-05-2003
			CA 2412260 A1	20-12-2001
			CN 1454224 A	05-11-2003
			CZ 20030133 A3	16-04-2003
			EP 1290050 A1	12-03-2003
			JP 2004503626 A	05-02-2004
			MX PA02012019 A	25-04-2003
			US 6410005 B1	25-06-2002
			WO 0196429 A1	20-12-2001

FR 2887770	A1	05-01-2007	AUCUN	

FR 2911499	A1	25-07-2008	AUCUN	
