

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 26149

(54) Compositions en émulsion contre la transpiration.

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

(22) Date de dépôt..... 22 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 7 juin 1979, n° 46.590.

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

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

(72) Invention de : Joseph Woodward Keil.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

La présente invention concerne des compositions contre la transpiration du type produisant une sensation sèche, comprenant une émulsion d'une solution aqueuse d'un astringent dans un liquide volatil insoluble dans l'eau et ayant une efficacité améliorée.

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

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

Gee et autres, dans le brevet des E.U.A. N° 4.122.019, ont décrit des compositions du type eau-dans-huile ayant une large utilité et comprenant un copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène et un agent tensio-actif du type eau-dans-huile. Quand elles sont préparées sous la forme d'une émulsion contre la transpiration d'une solution aqueuse d'un astringent, comme le chlorhydrate d'aluminium, émulsionnée dans une phase continue volatile non-aqueuse, les compositions de Gee et autres produisent une sensation sèche avantageuse quand elles sont appliquées sur la peau humaine et ne présentent pas l'effet humide et poisseux noté ci-dessus.

Toutefois, ces émulsions contre la transpiration n'ont pas une aussi bonne efficacité que les compositions aqueuses ou du type huile-dans-eau contre la transpiration.

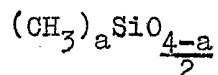
La présente invention a pour but de fournir
5 des compositions en émulsion contre la transpiration du type eau-dans-huile ayant une efficacité améliorée. Elle a aussi pour but de fournir des compositions améliorées contre la transpiration comprenant une émulsion de chlorhydrate d'aluminium aqueux dans un fluide de silicone
10 volatil.

La présente invention permet d'atteindre ces buts, et d'autres qui seront évidents à la lecture de la présente description, par addition d'un agent tensio-actif du type huile-dans-eau aux compositions contre la
15 transpiration de Gee et autres. D'une manière surprenante, les compositions résultantes comprenant un agent tensio-actif du type eau-dans-huile et un agent tensio-actif du type huile-dans-eau ne sont pas seulement stables, mais, en outre, présentent une efficacité améliorée tout en
20 produisant encore la sensation sèche.

Bien qu'on ne veuille pas être limité par une théorie, on pense que les compositions contre la transpiration de Gee et autres présentent une efficacité moindre que prévisible parce que l'astringent devient temporaire
25 rement et/ou partiellement non-disponible par encapsulation dans un constituant insoluble dans l'eau de la composition, et que l'inclusion d'un agent tensio-actif du type huile-dans-eau diminue cette action.

La présente invention concerne une composition
30 en émulsion améliorée contre la transpiration constituée essentiellement de (a) 30 à 60 parties en poids d'une solution aqueuse d'un astringent sous la forme d'une phase discontinue, (b) 27 à 67,5 parties en poids d'un liquide volatil ayant un point normal d'ébullition situé
35 au-dessous de 250°C sous la forme d'une phase continue, ce liquide volatil étant choisi dans le groupe constitué par les fluides de méthylsiloxane ayant la formule de

maille moyenne



- dans laquelle a a une valeur moyenne de 2 à 3 inclusive-
 5 ment, et les fluides d'hydrocarbures paraffiniques,
 (c) 0,5 à 3 parties en poids d'un agent tensio-actif organique du type eau-dans-huile ayant une valeur "HLB" (équilibre hydrophile-lipophile) de 2 à 10, inclusivement,
 (d) 1 à 5 parties en poids d'un copolymère polydiorgano-
 10 siloxane-polyoxyalcoylène contenant au moins un segment polydiorganosiloxane constitué essentiellement de mailles siloxanes $\text{R}_b \text{SiO}_{\frac{4-b}{2}}$ où b a une valeur de 0 à 3, inclusivement, environ 2 radicaux R étant présents en moyenne
 15 par atome de silicium pour toutes les mailles siloxanes dans le copolymère, et R désigne un radical choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, vinyle, phényle et un radical divalent reliant un segment polyoxyalcoylène au segment polydiorganosiloxane, au moins 95% de tous
 20 les radicaux R étant des radicaux méthyle; et au moins un segment polyoxyalcoylène ayant une masse moléculaire moyenne d'au moins 1000 et étant constitué de 0 à 50 moles pour cent de mailles polyoxypropylène et de 50 à 100 moles pour cent de mailles polyoxyéthylène, au
 25 moins une portion terminale du segment polyoxyalcoylène étant liée au segment polydiorganosiloxane, toute portion terminale du segment polyoxyalcoylène non liée au segment polydiorganosiloxane étant satisfaite par un radical de terminaison; le rapport en poids des segments
 30 polydiorganosiloxanes aux segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère ayant une valeur comprise entre 2 et 8, et (e) 1 à 5 parties en poids d'un agent tensio-actif organique du type huile-dans-eau ayant une valeur "HLB" comprise entre 11 et 17, inclusivement, le total
 35 de (a) plus (b) plus (c) plus (d) plus (e) étant de 100 parties en poids.

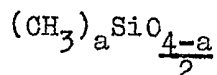
Le constituant (a) est une solution aqueuse de n'importe quel agent astringent contre la transpiration. Des exemples d'astringents bien connus sont les sels d'aluminium, de hafnium et de zirconium, comme des halogénures d'hydroxyde de zirconyle, des sels complexes de zirconium-aluminium, le chlorure d'aluminium, le lactate de sodium et d'aluminium, des halogénures basiques d'aluminium comme $Al_2(OH)_5Cl$, le bromure d'aluminium et les divers complexes d'eau, d'alcool ou de glycine correspondants.

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

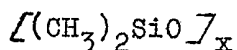
Le liquide volatil (b) est un fluide choisi parmi les fluides de méthylsiloxane, les fluides d'hydrocarbures paraffiniques et leurs mélanges, comme décrit plus en détail ci-après. Pour être utilisable comme fluide volatil pour une composition contre la transpiration,

le constituant (b) doit avoir un point d'ébullition au-dessous de 250°C environ sous la pression atmosphérique. Les fluides de méthylsiloxane et les fluides d'hydrocarbures paraffiniques remplissant cette condition ont aussi typiquement une viscosité à 25°C de moins de 10 millipascals-secondes (mPa.s). Un millipascal-seconde est égal à 1 centipoise. Pour éviter un effet de refroidissement excessif pour l'utilisateur des compositions selon la présente invention, il est préféré qu'au moins une partie du liquide volatil ait un point d'ébullition normal compris entre 100°C et 200°C.

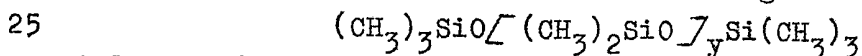
Le fluide de méthylsiloxane volatil (b) a la formule de maille moyenne



dans laquelle a a une valeur moyenne de 2 à 3 et est constitué de mailles siloxanes choisies parmi les mailles $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ et $\text{SiO}_{4/2}$. De préférence, le fluide de méthylsiloxane volatil est constitué essentiellement de mailles diméthylsiloxane et, éventuellement, de mailles triméthylsiloxane. Sont particulièrement intéressants en tant que liquide volatil (b) les siloxanes cycliques de la formule générale



et les siloxanes linéaires de la formule générale



et leurs mélanges, où x est un nombre entier de 3 à 6 et y est un nombre entier de 0 à 4. Un fluide de méthylsiloxane particulièrement préféré est un mélange de tels siloxanes cycliques dont une portion majeure est formée du tétramère ($x = 4$).

Des fluides d'hydrocarbures paraffiniques utilisables comme constituant (b) dans ces compositions correspondent à la formule de maille moyenne $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, où n est un nombre entier ayant une valeur inférieure à 15. Un fluide d'hydrocarbures paraffiniques particulièrement utilisable est une isoparaffine d'une haute pureté,

vendue par Exxon Corporation sous la marque Isopar[®].

Les paraffines gazeuses sont utilisées typiquement sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, comme dans une composition en aérosol, de façon à être

5 maintenues à l'état liquide.

Le fluide volatil, outre un fluide de méthylsiloxane ou un fluide d'hydrocarbure paraffinique, peut être aussi un mélange quelconque d'un tel fluide de méthylsiloxane et d'un tel fluide paraffinique, comme un mélange

10 d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'hexane ou de décaméthylcyclopentasiloxane et de butane ou un mélange de deux ou plus de ces cyclosiloxanes et d'une ou plusieurs paraffines. Les compositions en émulsion selon la présente invention sont stables à une dilution complémentaire avec

15 un hydrocarbure paraffinique. Cela est particulièrement avantageux dans la préparation d'émulsions contre la transpiration qui ne se casseront pas quand elles seront mises sous la forme d'une composition à pulvériser en boîte métallique en utilisant une paraffine gazeuse,

20 comme de l'isobutane, comme agent propulseur.

Des fluides de méthylsiloxane et des hydrocarbures paraffiniques utilisables comme fluide volatil (b) dans les compositions selon la présente invention sont bien connus dans la technique des produits chimiques et

25 la technique des polymères; beaucoup sont disponibles dans le commerce.

Le constituant (c) est n'importe quel agent tensio-actif organique cationique ou non-ionique convenable pour préparer des émulsions du type eau-dans-huile

30 et ayant une valeur "HLB" (équilibre hydrophile-lipophile) de 2 à 10, inclusivement. Des exemples d'agents tensio-actifs du type eau-dans-huile utilisables comprennent des chlorures d'ammonium quaternaire fournis par Tomah

Products, Inc. tels que ceux dits Emulsifier Three[®]

35 et Emulsifier Four[®] comme agent tensio-actif cationique, et le monolaurate de polyéthylène-glycol (200), le monolaurate de glycérol, le N,N-diméthylcaproamide, le

monolaurate de diéthylène-glycol, le monolaurate de sorbitanne et le nonylphénoxy polyéthoxyéthanol comme agents tensio-actifs non-ioniques. Des mélanges d'agents tensio-actifs du type eau-dans-huile cationiques et/ou non-ioniques sont utilisables aussi. D'autres exemples d'agents tensio-actifs organiques utilisables ayant une valeur "HLB" de 2 à 10 peuvent être trouvés en consultant des publications classiques sur les agents tensio-actifs comme l'ouvrage de McCutcheon intitulé "Detergents and Emulsifiers", 1975 North American Edition, MC Publishing Company, Glen Rock, N.J., E.U.A., 1975.

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

Les segments polydiorganosiloxanes du copolymère (d) sont constitués essentiellement de mailles siloxanes qui sont reliées entre elles par des liaisons Si-O-Si et qui ont la formule



La valeur de b peut aller de 0 à 3 pour ces mailles siloxanes avec la condition qu'il doit y avoir une moyenne d'environ 2, c'est-à-dire de 1,9 à 2,1 radicaux R pour chaque atome de silicium dans le copolymère. Des mailles siloxanes utilisables sont ainsi $R_3\text{SiO}_{1/2}$, $R_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{RSiO}_{3/2}$ et $\text{SiO}_{4/2}$ prises en quantités molai-

res telles que $\bar{n}$ ait une valeur moyenne de 2 environ dans le copolymère. Ces mailles siloxanes peuvent être disposées d'une manière linéaire, cyclique et/ou ramifiée.

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

On donne ci-après des exemples des mailles siloxanes qui constituent les segments polydiorganosiloxanes du copolymère (d), où Me désigne un groupe méthyle
 20 et Q désigne le radical divalent R et le segment polyoxyalcoylène lié : des mailles $R_3SiO_{1/2}$ comme $Me_3SiO_{1/2}$, $Me_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $Me_2(C_6H_5)SiO_{1/2}$, $Me(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $Me_2(CH_3CH_2)SiO_{1/2}$, $Me_2QSiO_{1/2}$, $MeQ_2SiO_{1/2}$, $Q_3SiO_{1/2}$, $Q_2(CH_3CH_2)SiO_{1/2}$, et
 25 $Me(C_6H_5)(Q)SiO_{1/2}$; des mailles $R_2SiO_{2/2}$ comme $Me_2SiO_{2/2}$, $Me(C_6H_5)SiO_{2/2}$, $Me(CH_2=CH)SiO_{2/2}$, $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$, $MeQSiO_{2/2}$, et $Q(C_6H_5)SiO_{2/2}$; des mailles $RSiO_{3/2}$ comme $MeSiO_{3/2}$, $C_6H_5SiO_{3/2}$, $CH_2=CHSiO_{3/2}$, $CH_3CH_2SiO_{3/2}$ et $QSiO_{3/2}$ et des mailles $SiO_{4/2}$.

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

sont liés un ou plusieurs segments polyoxyalcoylènes.

- Les segments polyoxyalcoylènes du copolymère (d) sont constitués essentiellement de mailles oxyéthylène de la formule $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, seules ou en combinaison avec
- 5 des mailles oxypropylène de la formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, la moitié au moins, en moyenne, des mailles oxyalcoylène dans les segments polyoxyalcoylènes étant des mailles oxyéthylène. Des émulsions appropriées selon la présente invention ne sont pas formées quand les segments poly-
- 10 oxyalcoylènes contiennent plus de 50 moles pour cent de la maille oxypropylène relativement hydrophobe. Les segments polyoxyalcoylènes correspondent ainsi à la formule $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_p[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_q$, et dans ces segments les mailles oxyalcoylènes peuvent être disposées
- 15 d'une manière appropriée quelconque, comme au hasard, de manière alternée et en séquences. Les valeurs moyennes de p et q sont telles que $p \geq q$ et la somme de $p + q$ est suffisante pour donner une masse moléculaire moyenne d'au moins 1 000 pour les segments polyoxyalcoylènes.
- 20 De préférence, la masse moléculaire moyenne des segments polyoxyalcoylènes a une valeur comprise entre 1 500 et 5 000.

- Les segments polyoxyalcoylènes du copolymère (d) sont liés aux segments polydiorganosiloxanes du copo-
- 25 lymère par au moins une position terminale du segment polyoxyalcoylène, cette liaison ayant lieu au moyen d'un radical R divalent, décrit ci-dessus. Il y a lieu de comprendre que cette liaison peut avoir lieu par les deux portions terminales du segment polyoxyalcoylène dans
- 30 les copolymères comprenant plus d'un segment polydiorganosiloxane. Toute portion terminale du segment polyoxyalcoylène du copolymère (d) qui n'est pas liée à un segment polydiorganosiloxane est satisfaite par un radical de terminaison. Le type de ce radical de terminai-
- 35 son n'est pas critique et il peut être monovalent, terminant ainsi un seul segment polyoxyalcoylène, ou polyvalent, terminant ainsi plus d'un segment polyoxy-

alcoylène. Ces radicaux de terminaison sont constitués d'atomes choisis parmi ceux de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Des exemples du radical de terminaison sont les suivants : hydrogène; hydroxyle; alcoyle, comme méthyle, éthyle, propyle, butyle; benzyle; aryle, 5 comme phényle; alcoxy, comme méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy; benzyloxy; aryloxy, comme phénoxy; alcényloxy, comme vinyloxy et allyloxy; acyloxy, comme acétoxy, acryloxy et propionoxy; et amino, comme diméthylamino.

Le nombre et les masses moléculaires moyennes 10 des segments dans le copolymère (d) sont tels que le rapport en poids des segments polydiorganosiloxanes aux segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère (d) ait une valeur comprise entre 2/1 et 8/1, de préférence entre 2,5/1 et 4,0/1. Ce rapport en poids assurera 15 que le copolymère (d) ait une solubilité préférentielle dans le liquide volatil, condition nécessaire pour la formation d'émulsions stables du type eau-dans-huile selon la présente invention.

Le rapport en poids des segments polydiorgano- 20 siloxanes aux segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère (d) est calculé d'après le poids total de polydiorganosiloxane et le poids total de polyoxyalcoylène qui sont liés dans la copolymérisation. Par exemple, si 100 parties en poids de polydiorganosiloxane sont 25 liées complètement par un processus d'addition, qui implique des atomes d'hydrogène liés au silicium, avec 20 parties en poids de polyoxyalcoylène, le rapport en poids du copolymère résultant a une valeur de 5. Evidemment, si cette liaison complète est réalisée par 30 une réaction de déplacement, faisant intervenir un radical hydrolysable lié au silicium et entraînant la formation d'un sous-produit, le rapport en poids du polydiorganosiloxane au polyoxyalcoylène dans le copolymère résultant peut ne pas être identique au rapport 35 en poids des corps en réaction correspondants, en raison de la perte du poids des groupes déplacés. L'erreur introduite dans le calcul de ce rapport en poids en négli-

geant la perte de ces groupes déplacés est habituellement insignifiante. C'est-à-dire que le rapport en poids du polydiorganosiloxane au polyoxyalcoylène dans le copolymère (d) peut être calculé d'après le poids des corps en réaction qui réagissent pour former le copolymère ou ce rapport en poids peut être déterminé par analyse appropriée du copolymère résultant lui-même. Des techniques analytiques utilisables comme l'analyse élémentaire, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, l'analyse des substituants sur le silicium et la spectroscopie infrarouge peuvent être trouvées dans "Analysis of Silicones", A. Lee Smith, Ed., John Wiley and Sons, New-York, E.U.A., 1974.

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

Les copolymères (d) peuvent être préparés par des modifications des procédés bien connus décrits dans la technique des copolymères polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène. Les brevets suivants décrivent la préparation de copolymères polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène : brevets des E.U.A. N° 2.868.824 (Haluska), 3.172.899 (Bailey), 3.234.252 (Pater), 3.174.987 (Simmmler et autres), 3.562.786, 3.600.418 et 3.629.308 (Bailey et autres), 3.629.165 (Holdstock), 4.122.029 (Gee et autres), et le brevet des E.U.A. redéposé N° 25.727 (Haluska).

Il y a lieu de comprendre que les groupes réactionnels liés au silicium comme l'hydrogène lié au silicium pour des réactions d'addition ou les radicaux hydrolysables liés au silicium pour des réactions de déplacement ont de préférence complètement réagi dans

la préparation du copolymère, mais que des quantités de l'ordre de traces de ces groupes réactionnels peuvent échapper à la réaction avec le polyoxyalcoylène et peuvent être présentes dans le copolymère (d).

5 Le constituant (e) est n'importe quel agent tensio-actif organique cationique ou non-ionique convenable pour préparer des émulsions du type huile-dans-eau et ayant une valeur "HLB" de 11 à 17, inclusivement. Des exemples d'agents tensio-actifs du type huile-dans-
10 eau sont des sels d'ammonium quaternaire polyéthoxylés et des amines grasses dérivées de polyoxyéthylène comme agents tensio-actifs cationiques, et des éthers alcoylliques de polyéthylène-glycol, des éthers alcoyl-aryliques de polyéthylène-glycol, du monolaurate de
15 sorbitanne polyéthoxylé, des dérivés polyoxyéthyléniques de lanoline et des alcools gras polyéthoxylés comme agents tensio-actifs non-ioniques. Des mélanges d'agents tensio-actifs du type huile-dans-eau cationiques et/ou non-ioniques sont utilisables aussi. D'autres exemples
20 d'agents tensio-actifs organiques utilisables ayant une valeur "HLB" de 11 à 17 peuvent être trouvés en consultant des publications classiques comme l'ouvrage de McCutcheon "Detergents and Emulsifiers", 1975 North American Edition, MC Publishing Co., Glen Rock, N.J.,
25 E.U.A., 1975.

Les quantités des constituants (a) et (b) qui peuvent être présentes dans les compositions selon la présente invention peuvent varier entre de larges limites et elles constituent au total, en poids, de 87 à 97,5%
30 du poids total des constituants (a) à (e). La solution aqueuse (a) d'astringent peut constituer de 30 à 60%, de préférence de 40 à 50% en poids des constituants (a) à (e); toutefois, comme indiqué ci-dessus, une composition efficace contre la transpiration doit conte-
35 nir une quantité suffisante pour réduction de la transpiration, de préférence de 15 à 30% en poids, de l'agent astringent lui-même. Un mode de réalisation pré-

fééré de l'invention est une composition comprenant de 30 à 60% en poids d'une solution aqueuse d'un astringent qui est constituée de portions d'environ 50% en poids d'eau et de l'astringent. Le liquide volatil (b) constitue de
5 27 à 67,5% en poids du poids total des constituants (a) à (e).

Le mélange d'agents tensio-actifs, formé essentiellement des constituants (c), (d) et (e), constitue, au total, de 2,5 à 13% en poids du poids total des consti-
10 tuants (a) à (e), le constituant (c) représentant de 0,5 à 3% en poids, le constituant (d) représentant de 1 à 5% en poids et le constituant (e) représentant de 1 à 5% en poids du total des constituants (a) à (e).

Les compositions selon la présente invention
15 peuvent comprendre aussi de petites quantités de constituants non-essentiels qui sont utilisés en cosmétique. Des exemples de ces constituants sont des colorants; des parfums; des agents de réglage de la viscosité, tels que des solvants ou des agents épaississants pour la phase
20 continue; et des organopolysiloxanes non-volatils, tels que des polydiméthylsiloxanes ayant une viscosité comprise entre 10 et 10 000 millipascals-secondes à 25°C.

Les compositions selon la présente invention sont utilisables, sans autre traitement, sous la forme
25 d'une lotion, de préférence emballée et dispersée sous la forme d'une composition contre la transpiration à appliquer au rouleau. Toutefois, on peut aussi préparer à partir d'elles des compositions des types gel, aérosol, et à pulvériser, en utilisant des adjuvants bien connus
30 tels que des alcools pour la formation de gels et des solvants pour réduire la viscosité de la composition à moins de 100 millipascals-secondes à 25°C pour les aérosols et pour les compositions pour pulvérisateurs.

Les compositions selon la présente invention
35 peuvent être préparées en mélangeant les proportions appropriées des constituants individuels dans un ordre quelconque. Bien que les compositions selon la présente

invention soient décrites sous la forme d'une solution aqueuse d'un astringent (a) émulsionnée dans un liquide volatil (b) en utilisant un mélange d'agents tensio-actifs, (c), (d) et (e), les exemples suivants montrent
5 que ces compositions sont préparées de préférence en préparant une phase dite aqueuse comprenant la solution aqueuse d'un astringent (a) et de l'agent tensio-actif du type huile-dans-eau (e) et en préparant une phase dite huileuse comprenant le liquide volatil (b), l'agent tensio-actif
10 du type eau-dans-huile (c) et le copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène (d) et en mélangeant ensuite la phase dite aqueuse avec la phase dite huileuse. On peut effectuer le mélange en utilisant des techniques normales d'émulsionnement.

15 Pour permettre à l'homme de l'art de mieux comprendre comment la présente invention peut être mise en oeuvre, les constituants et exemples particuliers suivants sont décrits à titre d'illustration et non pour limiter l'invention. Tous les pourcentages et toutes les
20 parties sont en poids, toutes les viscosités ont été mesurées en centipoises à 25°C et transformées en millipascals-secondes en multipliant par 1000 et toutes les pressions ont été mesurées en millimètres de mercure et transformées en kilopascals en multipliant par
25 0,1333224 et en arrondissant.

Copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène -

Le copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène qui est utilisé dans les exemples suivants et appelé "Copolymère" dans les Tableaux II à V est préparé à
30 partir d'un polydiméthylsiloxane à groupes terminaux triméthylsiloxanes ayant une masse moléculaire de 30 000 environ et ayant une moyenne d'environ 4 de ses mailles diméthylsiloxanes remplacées par des mailles méthylhydrogénosiloxanes, et un copolymère polyglycol équimolaire
35 statistique d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant une masse moléculaire moyenne de 2550 environ et ayant des groupes terminaux allyloxy sur une extrémité

- et des groupes terminaux acétoxy sur l'autre extrémité. On mélange 220 grammes du siloxane, 80,76 grammes du polyglycol et 75,19 grammes d'isopropanol et le mélange est chauffé au reflux sous azote sec dans un ballon
- 5 et la solution résultante est catalysée avec $0,15 \text{ cm}^3$ d'une solution molaire de H_2PtCl_6 dans de l'isopropanol. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant une heure et ensuite dévolatilisé à 110°C sous une pression de 1,33 kilopascal. Le produit copolymère poly-
- 10 diméthylsiloxanepolyoxyalcoylène a un rapport en poids siloxane/oxyalcoylène d'environ 2,7/1 et des radicaux divalents $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ reliant la portion polyoxyalcoylène à la portion polydiméthylsiloxane au moyen d'une liaison silicium-carbone.
- 15 Agents tensio-actifs - Les agents tensio-actifs du type eau-dans-huile et les agents tensio-actifs du type huile-dans-eau qui sont utilisés dans les exemples suivants sont indiqués dans le Tableau I et sont désignés par w/o (Article) et o/w (Article), respectivement,
- 20 dans les Tableaux II à V.
- Liquide volatil - Le liquide volatil qui est utilisé dans les exemples suivants et désigné par "Liquide volatil" dans les Tableaux II à V est un mélange disponible dans le commerce d'une quantité majeure d'octa-
- 25 méthylcyclotétrasiloxane et de quantités mineures de diméthylsiloxanes cycliques plus gros.
- Astringent - L'ingrédient astringent contre la transpiration qui est utilisé dans les exemples suivants et désigné par "50% ACH" dans les Tableaux II à V
- 30 est une solution à 50% en poids de chlorhydrate d'aluminium dans l'eau.
- Phase aqueuse - La phase aqueuse indiquée dans les Tableaux II à V est préparée en dissolvant l'agent tensio-actif du type huile-dans-eau indiqué dans
- 35 la solution aqueuse à 50% de chlorhydrate d'aluminium dans les proportions indiquées.

Phase huileuse - La phase huileuse indiquée dans les Tableaux II à V est préparée en dissolvant 1 partie du copolymère polydiorganosiloxane-polyoxyalcoylène dans 9 parties du mélange liquide volatil de polydiméthyl-
5 siloxanes cycliques de manière à former une solution de réserve. Une quantité suffisante de cette solution de réserve pour fournir la quantité indiquée de copolymère est mélangée ensuite avec une quantité suffisante de liquide volatil supplémentaire et la quantité indiquée
10 de l'agent tensio-actif du type eau-dans-huile indiqué pour former la phase huileuse ayant les diverses compositions indiquées dans les Tableaux.

Compositions - On prépare les compositions selon la présente invention (N° 2 à 20 dans les Tableaux
15 II à V) et la composition témoin selon la technique antérieure (N° 1 dans le Tableau II) en ajoutant lentement la phase aqueuse à la phase huileuse, dans les proportions indiquées, tandis que cette dernière est agitée dans un homogénéiseur de la marque Eppenbach pour former
20 les compositions indiquées. Les émulsions résultantes sont stables à 37,8°C pendant une période de 2 semaines à plusieurs mois et sont stables aussi après deux cycles de congélation-décongélation.

Efficacité - On mesure l'efficacité en appli-
25 quant au rouleau la composition contre la transpiration sur le côté palmaire du poignet et en notant le temps nécessaire pour que la composition appliquée commence à sécher et devienne blanche. Un résultat d'efficacité de moins de 60 secondes dans cet essai est très bon. On a
30 trouvé que des compositions contre la transpiration donnant un résultat de moins de 60 secondes dans cet essai ont une excellente efficacité pour réduction de la transpiration.

EXEMPLE 1 :

35 Cet exemple montre l'amélioration de l'efficacité des compositions contre la transpiration selon la présente invention contenant 5% de divers agents tensio-

actifs du type huile-dans-eau (Compositions 2 à 6, Tableau II) par rapport à une composition contre la transpiration selon la technique antérieure ne contenant pas d'agent tensio-actif du type huile-dans-eau (Composition 5 1, Tableau II). On notera que quand une proportion de 5% de la solution de réserve 1:9 de copolymère dans le liquide volatil dans la composition selon la technique antérieure est remplacée par 5% d'un agent tensio-actif du type huile-dans-eau, l'efficacité est grandement 10 améliorée. Une autre comparaison avec la composition témoin est présentée dans l'exemple 4. La composition N° 5 est étudiée encore dans l'exemple 2.

EXEMPLE 2 :

Cet exemple montre l'amélioration supplémentaire 15 dans l'efficacité de la composition N° 5 quand on fait varier le type et la concentration de l'agent tensio-actif du type eau-dans-huile et qu'on maintient constante la concentration de l'agent tensio-actif du type huile-dans-eau (Compositions 7 à 11; Tableau III). On notera 20 que la viscosité de la composition contre la transpiration est réglable aussi par cette variation de la composition.

EXEMPLE 3 :

Cet exemple montre la viscosité et l'efficacité 25 que l'on peut obtenir dans une composition selon la présente invention quand on fait varier la concentration de la phase aqueuse de 45 à 55% de la composition (Compositions 12, 14 et 7; Tableau IV) ou quand on fait varier la concentration de l'agent tensio-actif du 30 type eau-dans-huile de 0,5 à 1,5% de la composition (Compositions 13, 14 et 15; Tableau IV).

EXEMPLE 4 :

Cet exemple présente une comparaison d'une composition selon la technique antérieure et d'une com- 35 position selon la présente invention (Compositions N° 1 et 20; Tableau V). Dans ce cas, les phases huileuses de chaque composition sont identiques et une partie

du constituant 50% ACH est remplacée par l'agent tensio-actif du type huile-dans-eau. D'autres compositions selon la présente invention qui comprennent les mêmes agents tensio-actifs o/w et w/o sont décrites aussi

5 (Compositions 2 et 16 à 19). Toutes les compositions selon la présente invention possèdent une excellente efficacité.

TABLEAU I

Agent tensio-actif du type eau-dans-huile

<u>Article</u>	<u>Nom commercial</u>	<u>Fournisseur</u>	<u>Identité</u>	<u>HLB</u>
A	Hodag 22L	Hodag Chem. Corp.	Dilaurate de polyéthylène-glycol 200	6,6
B	Nonionic E-4	Hodag Chem. Corp.	Ether alcoylarlique de polyoxy-éthylène	8,6
C	Pegosperse 200 ML Glycol Chem. Inc.		Monolaurate de polyéthylène-glycol 200	8,6
D	Witconal 14	Witco Chem. Corp.	Ester d'acide gras de polyglycérol	--

Agent tensio-actif du type huile-dans-eau

<u>Article</u>	<u>Nom commercial</u>	<u>Fournisseur</u>	<u>Identité</u>	<u>HLB</u>
L	Tergitol 15S9	Union Carbide Corp.	Ether alcoyllique de poly-éthylène-glycol	13,3
M	Nonionic E-12	Hodag Chem. Corp.	Ether alcoylarlique de polyoxyéthylène	14,2
N	Tergitol 15S15	Union Carbide Corp.	Ether alcoyllique de poly-éthylène-glycol	15,4
P	Tween 20	ICI, America, Inc.	Monolaurate d'oxyéthylène-sorbitane	16,7
Q	Nonionic E-20	Hodag Chem. Corp.	Ether alcoylarlique de polyoxyéthylène	17,0

Source : "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers", 1975 North American Edition
 McCutcheon Division, MC Publishing Co., Glen Rock,
 N.J., 1975, pp. 17-30.

TABIEAU II
Constituant - Parties

Numéro de la compo- sition	Phase huileuse		Phase aqueuse		Propriétés contre la transpi- ration		
	Liquide Copolymère volatil	w/o (Article) *	50% ACH (Article) *	o/w (Article) *			
1**	3,35	50,15	1,5(B)	45,0	néant	290	390
2	2,85	45,65	1,5(B)	45,0	5,0(L)	240	25
3	"	"	"	"	" (M)	170	25
4	"	"	"	"	" (N)	180	40
5	"	"	"	"	" (P)	440	145
6	"	"	"	"	" (Q)	150	35

*Voir le Tableau I pour l'identité des articles et les valeurs "HLB"
pour les agents tensio-actifs w/o et o/w.

**Composition selon la technique antérieure; à des fins de comparaison
seulement.

TABLEAU III

Constituant - Parties

Numéro de la compo- sition	Phase huileuse		Phase aqueuse		Propriétés contre la transpi- ration		
	Liquide Copolymère volatil	w/o (Article)*	50% ACH	o/w (Article)*	Viscosité, mPa.s	Efficacité, secondes	
5	2,85	45,65	1,5(B)	45,0	5,0 (P)	440	145
7	2,90	46,10	1,0(B)	"	"	110	85
8	2,95	46,55	0,5(B)	"	"	90	55
9	2,85	45,65	1,5(A)	"	"	90	60
10	"	"	1,5(C)	"	"	100	65
11	"	"	1,5(D)	"	"	150	25

*Voir le Tableau I pour l'identité des articles et les valeurs "HLB"
pour les agents tensio-actifs w/o et o/w

TABIEAU IV
Constituant - Parties

Numéro de la compo- sition	Phase huileuse		Phase aqueuse		Propriétés contre la transpi- ration		
	Copolymère	Liquide volatil	w/o (Article)*	50% ACH (Article)*		o/w (Article)*	Viscosité, mPa.s
12	2,35	36,65	1,0(B)	55	5 (P)	490	55
13	2,35	41,15	1,5(B)	50	"	300	45
14	2,35	41,65	1,0(B)	50	"	150	35
15	2,35	42,15	0,5(B)	50	"	110	35
7	2,90	46,10	1,0(B)	45	"	110	85

*Voir le Tableau I pour l'identité des articles et les valeurs
"HIB" pour les agents tensioactifs w/o et o/w

TABLEAU V

Constituant - Parties							
Numéro de la composition	Phase huileuse		Phase aqueuse		Propriétés contre la transpiration		
	Copolymère volatil	Liquide w/o (Article) * 50% ACH (Article) * o/w (Article) * Viscosité, mPa.s				Efficacité, secondes	
2	2,85	45,65	1,5 (B)	45	5 (L)	240	25
16	2,85	45,65	"	50	"	900	25
17	2,50	41,00	"	"	"	1100	20
18	2,35	41,15	"	"	"	680	30
19	2,35	38,65	"	52,5	"	1580	25
20	3,35	50,15	"	42,5	2,5 (L)	970	40
1**	3,35	50,15	"	45,0	néant	290	390

**Composition selon la technique antérieure; à des fins de comparaison seulement.

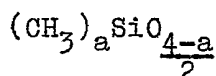
⌘ Voir le Tableau I pour l'identité des articles et les valeurs "HLB" pour les agents tensio-actifs w/o et o/w

REVENDECATIONS

1. Une composition en émulsion contre la transpiration constituée essentiellement de

(a) 30 à 60 parties en poids d'une solution aqueuse d'un astringent sous la forme d'une phase discontinue,

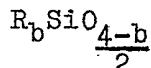
(b) 27 à 67,5 parties en poids d'un liquide volatil ayant un point normal d'ébullition au-dessous de 250°C sous la forme d'une phase continue, ce liquide volatil étant choisi parmi les fluides de méthylsiloxane ayant la formule de maille moyenne



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

(c) 0,5 à 3 parties en poids d'un agent tensioactif organique du type eau-dans-huile ayant une valeur d'équilibre hydrophile-lipophile de 2 à 10, inclusivement,

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



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

au segment polydiorganosiloxane, toute portion terminale du segment polyoxyalcoylène non liée au segment polydiorganosiloxane étant satisfaite par un radical de terminaison; le rapport en poids des segments polydiorganosiloxanes aux segments polyoxyalcoylènes dans le copolymère ayant une valeur comprise entre 2 et 8, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre :

(e) 1 à 5 parties en poids d'un agent tensio-actif organique du type huile-dans-eau ayant une valeur d'équilibre hydrophile-lipophile comprise entre 11 et 17, inclusivement, le total de (a) plus (b) plus (c) plus (d) plus (e) étant de 100 parties en poids.