

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.12.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.07.98 Bulletin 98/27.

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 Demendeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
FR.

72 Inventeur(s) : LORANT RALUCA.

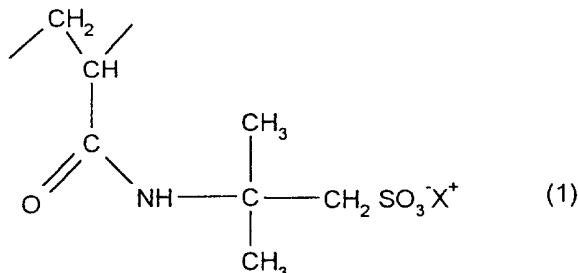
73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire : L'OREAL.

54 COMPOSITION TOPIQUE CONTENANT AU MOINS UNE PROTEINE D'ORIGINE VEGETALE ET/OU UNE
PROTEINE D'ORIGINE ANIMALE ET UNE POLY(ACIDE 2-ACRYLAMIDO 2-METHYLPROPANE SULFONIQUE)
RETICULE.

57 L'invention se rapporte à une composition cosmétique
et/ou dermatologique contenant au moins une protéine
d'origine végétale et/ou une protéine d'origine animale,
hydrolysée ou non et au moins un polymère poly(acide 2-
acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutra-
lisé à au moins 90%. Il comprend en général, distribués de
façon aléatoire:

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale
(1) suivante:



dans laquelle X⁺ désigne un cation ou un mélange de ca-
tions, au plus 10% mol des cations X⁺ pouvant être des

protons H⁺;

b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants prove-
nant d'au moins un monomère ayant au moins deux
doubles-liaisons oléfiniques; les proportions en poids étant
définies par rapport au poids total du polymère ainsi qu'à
ses utilisations.

FR 2 757 767 - A1



COMPOSITION TOPIQUE CONTENANT AU MOINS UNE PROTEINE D'ORIGINE VEGETALE ET/OU UNE PROTEINE D'ORIGINE ANIMALE ET UN POLY(ACIDE 2-ACRYLAMIDO 2-METHYLPROPANE SULFONIQUE) RETICULE

- 5 L'invention se rapporte à une composition cosmétique et/ou dermatologique contenant au moins une protéine d'origine végétale et/ou une protéine d'origine animale et au moins un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90% ainsi qu'à ses utilisations.
- 10 Les compositions cosmétiques ou dermatologiques présentent en général une viscosité élevée et sont pour la plupart formulées sous une forme liquide épaissie telle qu'un lait, une crème, un gel ou une pâte. Ce type de présentation est très appréciée par le consommateur ; il correspond le plus souvent à une préoccupation pratique pour le formateur : faciliter la prise du produit hors de son conditionnement sans perte significative,
- 15 limiter la diffusion du produit à la zone locale de traitement et pouvoir l'utiliser dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet cosmétique ou dermatologique recherché.
- Cet objectif est important pour les formulations telles que celles des produits pour le soin, l'hygiène ou le maquillage qui doivent bien s'étaler de façon homogène sur la surface locale à traiter.
- 20 Pour satisfaire à ces conditions, on augmente la viscosité des compositions par l'ajout de polymères épaississants et/ou gélifiants.
- 25 Au cours de ces dernières années, les macromolécules protéiques telles que les protéines de graine végétale : de céréale ou d'oléagineux et les protéines animales telles que les protéines lactiques sont très recherchées en cosmétique pour leurs propriétés hydratantes, leur bonne tolérance vis-à-vis de la peau et du corps humain.
- 30 L'introduction des protéines végétales dans les formulations cosmétiques provoque très souvent la déstabilisation de ces dernières qui se traduit le plus souvent par une chute importante de viscosité d'autant plus significative que le taux en protéine est élevé. De plus, à forte concentration, elles apportent un toucher collant peu cosmétique. Dans le cas des émulsions, les phénomènes d'instabilité peuvent se concrétiser aussi par des
- 35 phénomènes de crémage, de coalescence ou de déphasage. Cette instabilité pourrait être due au murissement d'Ostwald. Pour stabiliser des formulations cosmétiques il faut utiliser des agents épaississants.
- 40 Les épaississants et/ou gélifiants lipophiles tels que les acides ou alcools gras sont en général efficaces mais ont tendance à apporter un toucher cosmétique gras et poisseux.
- On préfère utiliser les épaississants et/ou les gélifiants hydrophiles qui apportent en général de la fraîcheur. Malheureusement, de nombreux agents épaississants et/ou gélifiants hydrophiles sont peu performants voire incompatibles avec les protéines végétales
- 45 dont la présence entraîne une perte importante de leur pouvoir épaississant d'autant plus significative que le taux en protéine est élevé. D'autre part, l'augmentation de la concentration en polymère épaississant, en vue de stabiliser la formulation à base de protéine végétale, conduit le plus souvent à des effets indésirables sur le plan cosmétique tels qu'un effet collant et poisseux ou un aspect peu esthétique.
- 50 Par exemple, les gommés naturelles telles que la gomme xanthane ou les carraghénanes en présence de protéines végétales ont tendance à rendre les compositions fluides et filantes. Les gels aqueux à base de dérivés de cellulose perdent en partie leur viscosité en présence de protéines végétales.
- 55

Certains gélifiants comme les polyacryliques réticulés du type CARBOPOL sont incompatibles et conduisent, en présence de protéines végétales, à des gels aqueux granuleux, hétérogènes et instables.

5 Des mélanges de gélifiants hydrophiles tels que ceux à base de gomme de gellan et d'hydroxyéthylcellulose sont incompatibles et conduisent également, en présence de protéines végétales, à des gels aqueux granuleux, hétérogènes et instables.

10 Certaines protéines animales posent également des problèmes de compatibilité avec certains agents épaississants ou gélifiants. C'est le cas des protéines sériques telles que celles issues du sérum de cheval en présence des gélifiants comme les polyacryliques réticulés du type CARBOPOL ; les gels aqueux les contenant se cassent et deviennent granuleux.

15 Un des objectifs de la présente invention est de pouvoir réaliser une grande variété de formulations cosmétiques ou dermatologiques à base de protéines, stables dans une large gamme de viscosités et présentant de bonnes propriétés cosmétiques au niveau de l'aspect, de la prise du produit et du toucher à l'application.

20 D'autre part, les protéines végétales ou animales sont pour la plupart difficilement utilisables dans les émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile. Elles ont tendance à les fluidifier et à les rendre instables. Une des solutions pour résoudre ce problème serait d'augmenter le taux de tensio-actifs émulsionnants pour stabiliser l'interface huile/eau mais ces derniers posent des problèmes d'innocuité du fait qu'ils présentent en général
25 un potentiel irritant vis-à-vis de la peau et notamment pour les peaux sensibles.

La présente invention a donc également pour objectif de réaliser des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans huile stables et homogènes pouvant contenir de forts taux en protéines et présentant de bonnes propriétés cosmétiques au niveau de l'aspect, de la
30 prise du produit et du toucher à l'application.

La demanderesse a découvert de manière surprenante une nouvelle famille de polymères épaississants et/ou gélifiants permettant d'obtenir des formulations cosmétiques et dermatologiques épaissies stables, à base de protéines d'origine végétale ou animale et
35 qui apportent de bonnes propriétés cosmétiques telles qu'un toucher doux, non-collant et lisse.

En effet, ces polymères particuliers permettent de réaliser des produits cosmétiques et/ou dermatologiques homogènes pouvant atteindre des viscosités élevées et stables
40 dans le temps à température ambiante ou à des températures plus élevées.

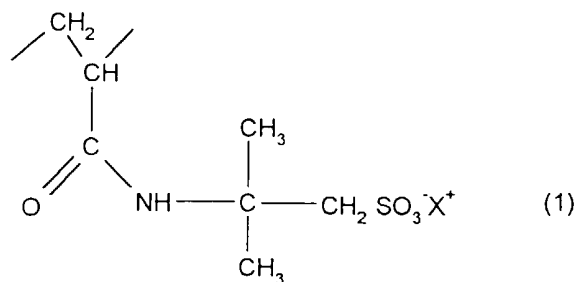
Ils permettent notamment de réaliser des gels ou des sérums riches en protéines et présentant une bonne stabilité.

45 Ils permettent enfin de réaliser de façon surprenante des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile stables et homogènes pouvant contenir des protéines dans des quantités importantes sans apporter d'effet collant au toucher.

50 La présence d'huile dans les émulsions de l'invention à base de protéines, épaissies et stabilisées par les polymères particuliers définis ci-dessus, permet d'atténuer les effets collants apportés par les protéines utilisées à des taux de concentration importants et d'obtenir des produits cosmétiques légers et agréables à l'utilisation.

Enfin les épaississants de l'invention permettent d'obtenir des émulsions huile-dans-eau riches en protéines et stables, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un tensio-actif émulsionnant.

- 5 Ainsi, l'invention a pour objet une composition cosmétique et/ou dermatologique contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une protéine d'origine végétale et/ou une protéine d'origine animale, hydrolysée ou non et au moins un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90%.
- 10 Les polymères poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés et pratiquement ou totalement neutralisés, conformes à l'invention, sont hydrosolubles ou gonflables dans l'eau. Ils sont en général caractérisés par le fait qu'ils comprennent, distribués de façon aléatoire :
- 15 a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



- 20 dans laquelle X^+ désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations X^+ pouvant être des protons H^+ ;

- 25 b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définies par rapport au poids total du polymère.

- De façon préférentielle, les polymères de l'invention comportent un nombre de motifs de formule (1) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir un volume hydrodynamique du polymère en solution d'eau ayant un rayon allant de 10 à 500 nm, de distribution homogène et unimodale.

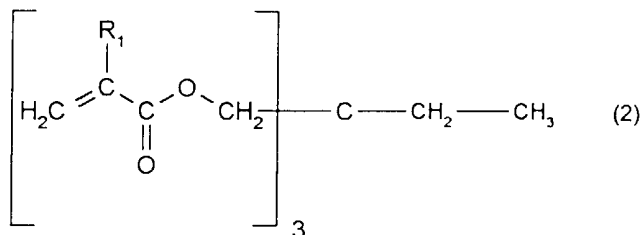
- 30 Les polymères selon l'invention plus particulièrement préférés comprennent de 98 à 99,5% en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2 % en poids de motifs réticulants.

- 35 X^+ représente un cation ou un mélange de cations choisis en particulier parmi un proton, un cation de métal alcalin, un cation équivalent de celui d'un métal alcalino-terreux ou l'ion ammonium.

- 40 Plus particulièrement, 90 à 100% mole des cations sont des cations NH_4^+ et 0 à 10% mole sont des protons (H^+).

- 45 Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques sont choisis par exemple parmi le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le tétrallyl-oxéthanoyle ou d'autres allyl ou vinyléthers alcools polyfonctionnels, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, la triallylamine, le triméthylolpropane-diallyléther, le méthylène-bis-acrylamide ou le divinylbenzène.

Les monomères de réticulation ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques sont plus particulièrement choisis parmi ceux répondant à la formule générale (2) suivante :



5

dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_4 et plus particulièrement méthyle (triméthylol propane triacrylate).

10

La réaction de polymérisation des polymères de l'invention produit non seulement des chaînes linéaires mais aussi des molécules de polymère ramifiées ou réticulées. Ces molécules peuvent être caractérisées notamment par leur comportement rhéologique dans l'eau mais plus particulièrement par la diffusion de la lumière dynamique.

15

Dans le cas de la caractérisation des molécules par la diffusion de la lumière dynamique, on mesure la distribution du volume hydrodynamique des structures du polymère. Les macromolécules dissoutes dans l'eau sont flexibles et entourées par une enveloppe de solvatation formée de molécules d'eau. Avec des polymères chargés comme ceux de l'invention, la taille des molécules dépend de la quantité de sel dans l'eau. Dans les solvants polaires, la charge uniforme le long de la chaîne principale du polymère conduit à une expansion importante de la chaîne polymérique. Le fait d'accroître la quantité de sel augmente la quantité d'électrolyte dans le solvant et écrante les charges uniformes du polymère. En plus des molécules transportées dans l'enveloppe de solvatation, les molécules de solvant sont fixées dans les cavités du polymère. Dans ce cas, les molécules de solvant font partie des macromolécules en solution et se déplacent à la même vitesse

25

Ainsi, le volume hydrodynamique décrit la dimension linéaire de la macromolécule et de ces molécules de solvatation.

Le volume hydrodynamique v_h est déterminé par la formule suivante :

30

$$v_h = M/N_A \times (V_2 + dV_1)$$

avec :

N_A désignant le nombre d'Avogadro ;

V_1 désignant le volume spécifique du solvant ;

35

V_2 désignant le volume spécifique de la macromolécule ;

d la masse en grammes du solvant qui est associé avec 1 gramme de macromolécule non-dissoute.

40

Si la particule hydrodynamique est sphérique, il est alors facile de calculer à partir du volume hydrodynamique le rayon hydrodynamique par la formule :

$$v_h = 4\pi R^3/3$$

avec R désignant le rayon dynamique.

45

Les cas où les particules hydrodynamiques sont des sphères parfaites sont extrêmement rares. La majorité des polymères synthétiques impliquent des structures compactées ou des ellipsoïdes à haute excentricité. Dans ce cas, la détermination du rayon s'effectue

sur une sphère qui est équivalente d'un point de vue frottement à la forme de la particule considérée.

- 5 En règle générale, on travaille sur des distributions de poids moléculaire et donc sur des distributions de rayon et de volume hydrodynamique. Pour les systèmes polydispersés, on doit calculer la distribution des coefficients de diffusion. De cette distribution, on en déduit les résultats relatifs à la distribution radiale et à la distribution des volumes hydrodynamiques.
- 10 Les volumes hydrodynamiques des polymères de l'invention sont en particulier déterminés par diffusion de la lumière dynamique à partir des coefficients de diffusion D selon STOKES-EINSTEIN de formule : $D = kT/6\pi\eta R$ où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue en degrés Kelvin, η est la viscosité du solvant (eau) et R est le rayon hydrodynamique.
- 15 Ces coefficients de diffusion D sont mesurés selon la méthode de caractérisation d'un mélange de polymères par diffusion au LASER décrite dans les références suivantes :
- 20 (1) Pecora, R ; Dynamic Light Scattering ; Plenum Press, New York, 1976 ;
 (2) Chu, B ; Dynamic Light Scattering ; Academic Press, New York, 1994 ;
 (3) Schmitz, KS ; Introduction to Dynamic Light Scattering ; Academic Press, New York, 1990 ;
 (4) Provincher S.W. ; Comp. Phys., 27, 213, 1982 ;
 (5) Provincher S.W. ; Comp. Phys., 27, 229, 1982 ;
- 25 (6) ALV Laservertriebsgesellschaft mbH, Robert Bosch Str. 47, D-63225 Langen, Germany ;
 (7) ELS-Reinheimer Strasse 11, D-64846 Gross-Zimmern, Germany ;
 (8) CHI WU et al , Macromolecules, 1995, 28,4914-4919.
- 30 Les polymères particulièrement préférés sont ceux présentant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD dans une solution d'eau à 2% et à 25 °C supérieure ou égale à 1000 cps et plus préférentiellement allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de 6500 à 35000 cps.
- 35 Les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés de l'invention peuvent être obtenus selon le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- 40 (a) on disperse ou on dissout le monomère acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique sous forme libre dans une solution de tertio-butanol ou d'eau et de tertio-butanol ;
- (b) on neutralise la solution ou la dispersion de monomère AMPS obtenue en (a) par une ou plusieurs bases minérales ou organiques, de préférence l'ammoniaque NH_3 , dans une quantité permettant d'obtenir un taux de neutralisation des fonctions acides sulfoniques du polymère allant de 90 à 100% ;
- 45 (c) on ajoute à la solution ou dispersion obtenue en (b) le ou les monomères réticulants ;
- (d) on effectue une polymérisation radicalaire classique en la présence d'amorceurs de radicaux libres à une température allant de 10 à 150°C ; le polymère précipitant dans la
- 50 solution ou la dispersion à base de tertio-butanol.

Les poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulés, pratiquement ou totalement neutralisés sont présents dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention dans des concentrations allant préférentiellement de 0,01 à 20% en poids

par rapport au poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids.

5 Les protéines utilisées selon l'invention sont celles couramment utilisées en cosmétique ou en dermatologie. Elles sont d'origine végétale ou animale, hydrolysées ou non-hydrolysées.

Parmi les protéines végétales utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple :

- 10 - les protéines de soja telles que le produit sous forme de dispersion aqueuse vendu sous le nom ELESERYL par la société LSN ;
- les protéines de blé tels que les hydrolysats vendus sous le nom TRITISOL par la société CRODA ou ceux vendus sous le nom VEGESERYL par la société LSN ;
- les protéines d'avoine telles que le produit REDUCTINE vendu par la société SILAB ;
15 - les protéines de pois telles que le produit ETIVAL vendu par COLETICA.

Parmi les protéines animales utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple :

- les protéines de lait telles que la β -lactoglobuline, la caséine, le lactosérum.
- les protéines sériques telles que le sérum de cheval ;
- les protéines placentaires ;
20 - les protéines dermiques fibreuses telles que le collagène, l'élastine.

La ou les protéines sont présentes dans des concentrations allant de préférence de 0,001% à 30 % en poids, et plus préférentiellement de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Les compositions de l'invention contiennent un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les muqueuses et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

30 Les compositions contiennent de préférence un milieu aqueux cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable. Elles présentent un pH pouvant aller de préférence de 1 à 13 et plus préférentiellement de 2 à 12.

35 Le milieu cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable des compositions selon l'invention est plus particulièrement constitué d'eau et éventuellement de solvants organiques cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptables.

40 Les solvants organiques peuvent représenter de 5 % à 98 % du poids total de la composition. Ils peuvent être choisis dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.

45 Parmi les solvants organiques hydrophiles, on peut citer par exemple des mono-alcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, l'isobutanol ; des polyéthylène glycols ayant de 6 à 80 oxydes d'éthylène ; des polyols tels que le propylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, le glycérol, le sorbitol ; les mono- ou di-alkyle d'isosorbide dont les groupements alkyle ont de 1 à 5 atomes de carbone comme le diméthyl isosorbide ; les éthers de glycol comme le diéthylène glycol mono-méthyl ou mono-éthyl éther et les éthers de propylène glycol comme le dipropylène glycol méthyl éther.

50 Comme solvants organiques amphiphiles, on peut citer des polyols tels des dérivés de polypropylène glycol (PPG) tels que les esters de polypropylène glycol et d'acide gras, de PPG et d'alcool gras comme le PPG-23 oléyl éther et le PPG-36 oléate.

55

Comme solvants organiques lipophiles, on peut citer par exemple les esters gras tels que l'adipate de diisopropyle, l'adipate de dioctyle, les benzoates d'alkyle.

5 Afin que les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention soient plus agréables à utiliser (plus douce à l'application, plus nourrissante, plus émolliente), il est possible d'ajouter une phase grasse dans le milieu de ces composition.

10 La phase grasse représente de préférence, de 0 % à 50 % du poids total de la composition.

Cette phase grasse peut comporter une ou plusieurs huiles choisies de préférence dans le groupe constitué par :

- les silicones volatiles ou non-volatiles, linéaires, ramifiées ou cycliques, organomodifiées ou non, hydrosolubles ou liposolubles,
- 15 - les huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène,
- les huiles d'origine végétale telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de macadamia, l'huile de pépins de raisin, l'huile de colza, l'huile de coprah,
- 20 -les huiles synthétiques telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines,
- les huiles fluorées et perfluorées,
- les esters d'acides gras tels que l'huile de Purcellin.

25 Elle peut aussi comporter comme matière grasse un(e) ou plusieurs alcool gras, acides gras (acide stéarique) ou cires (paraffine, cires de polyéthylène, carnauba, cire d'abeilles).

30 De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, d'autres gélifiants et/ou épaississants classiques aqueux ou lipophiles ; des actifs hydrophiles ou lipophiles ; des conservateurs ; des antioxydants ; des parfums ; des émulsionnants ; des agents hydratants ; des agents pigmentants ; des dépigmentants ; des agents kératolytiques ; des vitamines ; des émollients ; des sequestrants ; des tensio-actifs ; des polymères ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des charges ; des agents anti-radicaux libres ; des

35 céramides ; des filtres solaires (notamment ultraviolets), des répulsifs pour insectes; des agents amincissants. ; des matières colorantes ; des bactéricides ; des antipelliculaires. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

40 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

45 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de solutions du type lotion ou sérum, sous forme de gels aqueux, sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide, semi-liquide ou solide telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses, des pâtes. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

50

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés capillaires notamment pour le lavage, le soin, le condition-

nement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des fibres kératiniques telles que les cheveux.

5 Elles peuvent être des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lo-
tions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage. Les lotions peuvent
être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons
10 pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition
sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement
sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la
fixation ou le traitement des cheveux.

15 Les compositions de l'invention peuvent être également des shampoings, des composi-
tions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une
décoloration, une permanente ou un défrisage.

20 Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit de soin
et/ou l'hygiène tels que des crèmes de protection, de traitement ou de soin pour le vi-
sage, pour les mains ou pour le corps, des laits corporels de protection ou de soin, des
lotions, gels ou mousses pour le soin de la peau et des muqueuses ou pour le nettoyage
de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit antiso-
laire.

25 Les compositions peuvent être des produits pour le maquillage.

30 Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique
de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des mu-
queuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support kératinique une composi-
tion telle que définie ci-dessus, selon la technique d'utilisation habituelle de cette com-
position. Par exemple : application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, de laits sur
la peau, le cuir chevelu et/ou les muqueuses. Le type de traitement est fonction de la ou
des protéines présentes dans la composition.

35 L'invention a encore pour objet une utilisation de la composition ci-dessus pour préparer
une lotion, un sérum, un lait, une pommade ou un onguent destiné à traiter thérapeuti-
quement les matières kératiniques telles que la peau, le cuir chevelu, les cheveux, les
cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses.

40 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un poly(acide 2-acrylamido 2-
méthylpropane sulfonique) réticulé défini précédemment, comme agent stabilisant dans
et pour la préparation d'une composition topique sous forme d'émulsion huile-dans-eau
ou eau-dans-huile comportant des protéines d'origine végétale et/ou des protéines
45 d'origine animale, hydrolysées ou non et plus particulièrement dans et pour la prépara-
tion d'une composition topique sous forme d'émulsion huile-dans-eau ne contenant pas
de tensio-actif.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION A

50 Dans un ballon de 5 litres muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre
et d'un dispositif de conduite pour l'azote et pour l'ammoniaque, on introduit 2006,2 g de
tertio-butanol puis 340,0 g d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique que l'on
55 disperse dans la solution sous forte agitation. Après 30 minutes, on ajoute l'ammoniaque
par le conduit supérieur du ballon et on maintient le mélange réactionnel pendant 30 mi-

5 nutes à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 6-6,5. On intro-
duit ensuite 32,0 g d'une solution de triméthylolpropane triacrylate à 25% dans le tertio-
butanol et on chauffe jusqu'à 60°C tandis que le milieu réactionnel est simultanément
10 rendu inerte par apport de l'azote dans le ballon. Une fois cette température atteinte, on
ajoute du dilauroylperoxyde. La réaction se déclenche aussitôt, ce qui se traduit par une
montée de température et par une précipitation du polymérisat. 15 minutes après le dé-
but de la polymérisation, on introduit un courant d'azote. 30 minutes après l'ajout de
l'amorceur, la température du milieu réactionnel atteint un maximum de 65-70°C. 30 mi-
15 nutes après avoir atteint cette température, on chauffe au reflux et on maintient dans ces
conditions pendant 2 heures. On observe au cours de la réaction la formation d'une pâte
épaisse. On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre le produit obtenu. La
pâte récupérée est ensuite séchée sous vide à 60-70°C pendant 24 heures. On obtient
391 g de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé,
20 ayant viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rota-
tion de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C allant de 15000 cps
à 35000 cps. La viscosité du polymère sera choisie et contrôlée selon des moyens clas-
siques en fonction de l'application cosmétique envisagée.

20 Le rayon hydrodynamique du polymère obtenu dans une solution aqueuse déterminé par
diffusion de la lumière dynamique est de 440 nm.

EXEMPLE DE PREPARATION B

25 Dans un ballon de 5 litres muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre
et d'un dispositif de conduite pour l'azote et pour l'ammoniaque, on introduit 2006,2 g de
tertio-butanol puis 340,0 g d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique que l'on
disperse dans la solution sous forte agitation. Après 30 minutes, on ajoute l'ammoniaque
par le conduit supérieur du ballon et on maintient le mélange réactionnel pendant 30 mi-
30 nutes à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 6-6,5. On intro-
duit ensuite 19,2 g d'une solution de triméthylolpropane triacrylate à 25% dans le tertio-
butanol et on chauffe jusqu'à 60°C tandis que le milieu réactionnel est simultanément
rendu inerte par apport de l'azote dans le ballon. Une fois cette température atteinte, on
ajoute du dilauroylperoxyde. La réaction se déclenche aussitôt, ce qui se traduit par une
montée de température et par une précipitation du polymérisat. 15 minutes après le dé-
35 but de la polymérisation, on introduit un courant d'azote. 30 minutes après l'ajout de
l'amorceur, la température du milieu réactionnel atteint un maximum de 65-70°C. 30 mi-
nutes après avoir atteint cette température, on chauffe au reflux et on maintient dans ces
conditions pendant 2 heures. On observe au cours de la réaction la formation d'une pâte
épaisse. On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre le produit obtenu. La
40 pâte récupérée est ensuite séchée sous vide à 60-70°C pendant 24 heures. On obtient
391 g de poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé,
ayant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de
rotation de 100 tours/minutes dans une solution d'eau à 2 % et à 25 °C de l'ordre de
7000 cps.

45 Le rayon hydrodynamique du polymère obtenu dans une solution aqueuse déterminé par
diffusion de la lumière dynamique est de 160 nm.

EXEMPLE 1 : *Gel de soin pour la peau*

50 - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) 2 % en poids
réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé
selon le procédé de l'exemple de préparation A
de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une
55 solution d'eau à 2% et à 25°C

- Protéines d'avoine vendues sous le nom de REDUCTINE
par la société SILAB 7,0 % en poids
- Conservateur qs
- Eau qsp 100 % en poids

5

MODE OPERATOIRE :

10 On disperse le polymère gélifiant dans l'eau et on homogénéise par une turbine du type Moritz jusqu'à l'obtention d'un gel lisse puis on ajoute les autres ingrédients dans l'ordre indiqué ci-dessous en maintenant l'agitation énergique.

On obtient un gel lisse, brillant, frais à l'application et laissant la peau douce et mate.

15 **EXEMPLE 2 :** *Sérum sans émulsionnant pour le soin de la peau*

- Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique)
réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé
selon le procédé de l'exemple de préparation A
de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une
solution d'eau à 2% et à 25°C 0,8 % en poids
- Protéines de soja vendues sous le nom de ELESERYL
par la société LSN 20 % en poids
- Glycérol 5 % en poids
- Cyclométhicone 6 % en poids
- Conservateur qs
- Eau distillée qsp 100 % en poids

25

30 On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 1.

30

On obtient un produit fluide, lisse ayant un toucher filmogène très doux.

35 **EXEMPLE 3 :** *Crème-de soin**Phase 1*

- Stéarate de polyéthyléneglycol à
20 moles d'oxyde d'éthylène vendu
sous le nom MYRJ49 par ICI 1 % en poids
- 40 - Stéarate de glycéryle et
stéarate de polyéthyléneglycol à
100 moles d'oxyde d'éthylène vendu
sous le nom ARLACEL165 par ICI 1 % en poids
- Alcool stéarylique 2 % en poids
- 45 - alcool stéarique 1 % en poids
- isoparaffine hydrogénée 20 % en poids

Phase 2

- | | | |
|----|---|----------------|
| 5 | - Poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé par de l'ammoniaque, préparé selon le procédé de l'exemple de préparation A de viscosité de l'ordre de 16.000 cps dans une solution d'eau à 2% et à 25°C | 1,5 % en poids |
| | - Glycérol | 3,0 % en poids |
| | - Conservateur | qs |
| 10 | - Eau | 100 % en poids |

Phase3

- | | | |
|----|---|---------------|
| 15 | - Hydrolysate de protéines de blé vendues sous le nom de TRITISOL XM par la société CRODA | 15 % en poids |
|----|---|---------------|

15 **MODE OPERATOIRE :**

Les phases 1 et 2 sont homogénéisées et chauffées séparément à 70°C. On verse la phase huileuse 1 dans la phase aqueuse 2 sous une agitation énergique (turbine Moritz). Lorsque l'émulsion est fine, on refroidit le milieu sous agitation aux pales jusqu'à 35-40°C. On ajoute enfin la phase 3 protéique.

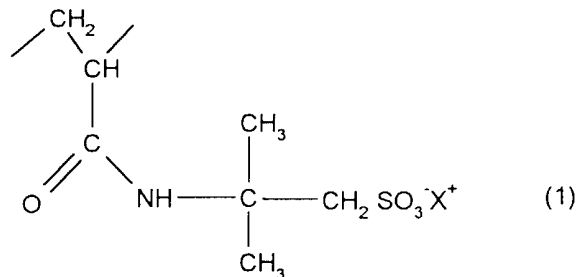
On obtient une crème épaisse, riche et nourrissante laissant la peau souple et lisse.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une protéine d'origine végétale et/ou une protéine d'origine animale, hydrolysée ou non et au moins un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90%.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé et neutralisé à au moins 90% comprend, distribués de façon aléatoire :

a) de 90 à 99,9% en poids de motifs de formule générale (1) suivante :



dans laquelle X^+ désigne un cation ou un mélange de cations, au plus 10% mol des cations X^+ pouvant être des protons H^+ ;

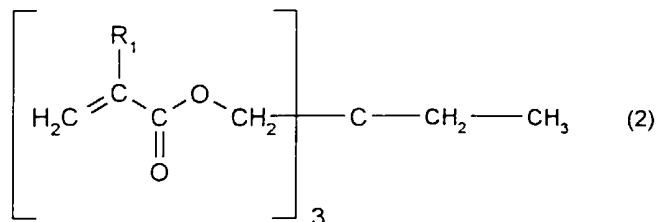
b) de 0,01 à 10% en poids de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux doubles-liaisons oléfiniques ; les proportions en poids étant définis par rapport au poids total du polymère.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comporte un nombre de motifs de formule (1) dans une quantité suffisamment élevée pour obtenir un volume hydrodynamique du polymère en solution d'eau ayant un rayon allant de 10 à 500 nm, de distribution homogène et unimodale.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé comporte de 98 à 99,5% en poids de motifs de formule (1) et de 0,2 à 2% en poids de motifs réticulants.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que dans la formule (1) le cation X^+ est NH_4^+ .

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les monomères réticulants répondent à la formule générale (2) suivante :



dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_4 .

- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) est réticulé par le triméthylol propane triacrylate.
- 10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé présente une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes, dans une solution d'eau à 2% et à 25 °C supérieure ou égale à 1000 cps.
- 15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé présente une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD, mobile 4, à une vitesse de rotation de 100 tours/minutes, dans une solution d'eau à 2% et à 25°C allant de 5000 à 40000 cps et plus particulièrement de 6500 à 35000 cps.
- 20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé est présent dans des concentrations allant préférentiellement de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids.
- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les protéines végétales sont choisies dans le groupe constitués par :
- les protéines de soja ;
 - les protéines de blé ;
 - les protéines d'avoine ;
 - les protéines de pois, ainsi que leurs hydrolysats.
- 30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les protéines animales sont choisies dans le groupe constitué par :
- les protéines de lait ;
 - les protéines sériques ;
 - les protéines placentaires ;
- 35 - les protéines dermiques fibreuses.
- 40 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les protéines sont présentes dans une concentration allant de 0,001% à 30% en poids, et de préférence de 0,01% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 45 14 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le milieu cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable est constitué d'eau ou d'eau et d'au moins un solvant organique choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques hydrophiles, les solvants organiques lipophiles, les solvants amphiphiles ou leurs mélanges.
- 50 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que les solvants organiques sont choisis dans le groupe constitué par les alcools mono- ou polyfonctionnels, les polyéthylène glycols éventuellement oxyéthylénés, les esters de propylène glycol, le sorbitol et ses dérivés, les di-alkyles d'isosorbide, les éthers de glycol et les éthers de propylène glycol, les esters gras.
- 55 16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que le ou les solvants organiques représentent de 5% à 98% du poids total de la composition.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus au moins une phase grasse.
- 5 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que la phase grasse représente de 0 à 50% du poids total de la composition.
- 10 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les gélifiants et/ou épaississants classiques hydrophiles ou lipophiles ; des actifs hydrophiles ou lipophiles ; des conservateurs ; des antioxydants ; des parfums ; des émulsionnants ; des agents hydratants ; des agents pigmentants ; des dépigmentants ; des agents kératolytiques ; des vitamines ; des émoullissants ; des sequestrants ; des tensio-actifs ; des polymères ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des charges ; des agents anti-radicaux libres ; des céramides ; des filtres solaires (notamment ultraviolets), des répulsifs pour insectes ; des agents amincissants ; des matières colorantes ; des bactéricides ; des antipelliculaires.
- 15 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit capillaire rincé ou non-rincé pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux.
- 20 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de soin et/ou d'hygiène.
- 25 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de maquillage.
- 30 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit antisolaire.
- 35 24. Procédé de traitement non-thérapeutique et cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.
- 40 25. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour préparer une lotion, un sérum, un lait, une pommade ou un onguent destiné à traiter thérapeutiquement la peau, le cuir chevelu, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses.
- 45 26. Utilisation d'un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comme agent stabilisant dans et pour la préparation d'une composition topique sous forme d'émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile comportant des protéines d'origine végétale et/ou des protéines d'origine animale, hydrolysées ou non.
- 50 27. Utilisation d'un poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) réticulé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comme agent stabilisant dans et pour la préparation d'une composition topique sous forme d'émulsion huile-dans-eau sans tensio-actif comportant une phase grasse et une phase aqueuse et des protéines d'origine végétale et/ou des protéines d'origine animale, hydrolysées ou non.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR 2 698 004 A (L'OREAL) 20 mai 1994 * revendications 1,7,10,14 * * page 4, ligne 29-34 * * page 5, ligne 14-27 * * exemples 1,5 * -----	1,2,5, 10, 15-21, 24-27
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 octobre 1997		Peeters, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)