

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 486 396

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 13718

(54) Composition de toilette contenant un parfum sous forme d'un gel hydraté et procédé pour sa préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). A 61 K 7/46, 7/00.

(22) Date de dépôt..... 10 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 11 juillet 1980, n° 55-94702.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 15-1-1982.

(71) Déposant : Société dite : TOYO CHEMICAL CORPORATION et YAMAMOTO Takeshi, rési-
dant au Japon.

(72) Invention de : Takeshi Yamamoto, Azuma Shibue, Masuji Yoshii et Mitsuyoshi Shintani.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à une nouvelle composition de toilette, ou plus particulièrement à une composition de toilette qui est formulée avec un parfum ajouté pour impartir une odeur agréable, sans effet 5 néfaste sur la peau.

Il est inutile de dire que de nos jours, une grande variété de matériaux pour la toilette tels que des lotions, des crèmes, des rouges, des lotions pour les cheveux et analogues sont utilisés par de nombreux hommes et femmes 10 mais on sait qu'ils provoquent quelquefois de l'eczéma et autres inflammations de la peau selon la constitution de l'utilisateur. On peut supposer que la raison en est l'action de divers ingrédients contenus dans la composition de toilette se comportant comme une matière étrangère 15 pour la peau de l'être humain, mais en général, on pense que les parfums ajoutés pour parfumer sont particulièrement responsables de cela.

On a jusqu'à maintenant entrepris, comme moyen pour empêcher l'inflammation dermique provoquée par les 20 parfums de s'abstenir d'utiliser le parfum ou une composition de toilette contenant le parfum provoquant certainement l'inflammation comme cela peut être mis en évidence par des essais de taches et de le remplacer par un autre parfum plus sûr. Cependant, par ce moyen, les 25 sortes des parfums sûrs et utilisables sont de plus en plus restreintes, et même on ne peut obtenir l'odeur souhaitée dans un cas ultime, avec une composition de toilette indispensable, ce qui supprime un plaisir de la vie. Par ailleurs, on a mis en pratique un usage combiné d'un 30 agent anti-inflammatoire afin de supprimer l'action des parfums provoquant l'inflammation et d'autres ingrédients contenus dans une composition de toilette, mais l'addition d'un tel ingrédient actif n'est pas toujours recommandable parce qu'il provoquer d'autres effets secondaires sur le 35 corps et une dénaturation de la composition par réaction avec les autres ingrédients présents.

Par conséquent, l'un des problèmes importants posés dans l'industrie de la fabrication de produits de toilette

est le développement d'un matériau de toilette contenant un parfum sûr, pouvant s'appliquer à toute sorte de parfums sans effet néfaste sur une peau sensible, sans addition d'un ingrédient auxiliaire pouvant provoquer une dénaturation de la composition .

5 La présente invention a par conséquent pour objet une nouvelle composition de toilette formulée avec un parfum, mais sûre du point de vue effets inflammatoires sur la peau des utilisateurs.

10 La présente invention a pour autre objet un procédé pour la préparation de la composition de toilette ci-dessus mentionnée, ne présentant pas le problème de troubles pour la peau des utilisateurs ,qui sont provoqués par la parfum qui y est contenu.

15 La composition de toilette selon l'invention établie, par suite de recherches intensives, comprend un parfum sous la forme d'un gel hydraté d'une substance polymérique hydrophile réticulée imprégnée du parfum.

20 En particulier, la substance polymérique hydrophile est choisie de préférence parmi les alcools polyvinyliques, les polyvinyl pyrrolidones, les polyacrylamides et les poly(hydroxyéthyl acrylates) et la réticulation de ces polymères hydrophiles est très avantageusement effectuée par l'irradiation de leur solution aqueuse avec un rayonnement ionisant de forte énergie.

25 L'imprégnation du gel hydraté d'une substance hydrophile réticulée au moyen d'un parfum est effectuée ,par exemple, en soumettant une solution aqueuse de la substance polymérique hydrophile contenant le parfum qui y est dissous, à un traitement de réticulation ou en soumettant d'abord 30 une solution aqueuse de la substance polymérique hydrophile à un traitement de réticulation puis en imprégnant le produit d'un parfum. La substance polymérique hydrophile à utiliser dans le cas présent est une substance polymérique soluble dans l'eau ou un solvant mélangé principalement 35 composé d'eau et, comme exemple d'une telle substance, on peut indiquer, par exemple, des alcools polyvinyliques,

des acétates de polyvinyle partiellement saponifiés, des polyvinyl pyrrolidones, des polyacrylamides, des poly(hydroxyéthyl acrylates) et analogues, parmi lesquels les alcools polyvinyliques sont particulièrement satisfaisants. Le degré de polymérisation de cette substance polymérique hydrophile a une certaine importance et doit être déterminé dans une gamme appropriée, c'est-à-dire de moins de 1000, de 1000 à 2000 ou de plus de 2000 selon l'objet de son utilisation où, par exemple, la composition de toilette souhaitée est sous forme liquide, de crème ou en poudre.

La substance polymérique hydrophile est soumise au traitement de réticulation sous la forme d'une solution aqueuse à une concentration de 0,5 à 10 % en poids. Le traitement de réticulation est effectué par irradiation au moyen d'un rayonnement ionisant de haute énergie comme des rayons γ , des faisceaux d'électrons et analogues ou par réaction avec un agent réticulant chimique comme de l'éthylène chlorohydrine, du diméthacrylate d'éthylène-glycol, du glyoxal et analogue, mais la formation de réticulation par irradiation au moyen d'un rayonnement ionisant est plus avantageuse en ce qui concerne l'absence d'impuretés dans le gel hydraté résultant. La source de rayonnement utilisée ici peut être un accélérateur d'électrons comme des accélérateurs de Van de Graaf, des accélérateurs du type transformateur à résonance, des accélérateurs linéaires ou analogues ou bien une substance radioactive comme du cobalt-60, du césium-137 et analogues. Habituellement, on obtient des effets suffisants avec une dose absorbée de 0,5 à 5 mégarads selon le degré souhaité de réticulation.

Par ce traitement d'irradiation au moyen d'un rayonnement ionisant, la réaction de réticulation a lieu entre les molécules de la substance polymérique hydrophile et une structure de réseau tridimensionnel se forme à un état utilisant l'eau ambiante pour donner un gel hydraté. Le degré de gonflement du gel hydraté utilisé dans la présente

invention est déterminé entre 3 et 100 fois en poids selon l'objet particulier de l'utilisation.

Le parfum imprégnant ce gel hydraté peut être soit un parfum naturel ou un parfum synthétique et il est choisi 5 selon le souhait, dans les parfums traditionnellement utilisés dans des compositions de toilette. Comme exemple de tels parfums naturels, on peut nommer l'huile de géranium, l'huile de jasmin, l'huile de lavande, l'huile de citron, l'huile d'orange, l'huile d'ylang-ylang et 10 analogues. Par ailleurs, comme parfums synthétiques on peut nommer l'huile de citronnelle, l'aldéhyde de cyclamen, l'estragol, l'héliotropine, la méthyl ionone, le linalol, l'acétate de vétivéryle et analogues. Par ailleurs, tandis que les parfums mis en usage pratique sont habituellement 15 amenés sous forme d'un parfum composé ayant une note d'odeur correspondant à l'objet d'utilisation en mélangeant plusieurs parfums de base à des proportions prescrites, un tel parfum composé peut également être utilisé dans la présente invention.

La quantité d'addition du parfum dépend naturellement 20 de la sorte de la composition de toilette formulée avec lui, de l'intensité souhaitée du parfum et analogue, mais elle est habituellement choisie entre 0,1 et 10 parties en poids pour une partie en poids de la substance polymérique hydrophile réticulée. Si on le souhaite, des quantités plus importantes de parfum peuvent être utilisées 25 mais, dans un tel cas, il est préférable d'avoir une miscibilité améliorée en ajoutant un alcool, un glycol et analogues.

30 Comme on l'a mentionné ci-dessus, l'imprégnation du gel hydraté au moyen du parfum est effectuée en disolvant d'abord le parfum dans une solution aqueuse de la substance polymérique hydrophile à une concentration souhaitée puis en l'irradiant au moyen d'un rayonnement ionisant ou en 35 la soumettant à une réaction avec un agent réticulant chimique pour produire des réticulations. Il est bien entendu que l'agent réticulant chimique doit être inerte.

non seulement chimiquement vis-à-vis du parfum mais également physiologiquement vis-à-vis de la peau de l'être humain.

Alternativement, un gel hydraté peut être imprégné 5 d'un parfum en préparant d'abord un gel hydraté obtenu en réticulant une solution aqueuse de la substance polymérique hydrophile seule à la façon ci-dessus décrite puis en la plongeant dans une solution aqueuse contenant un parfum à une concentration souhaitée. Le parfum imprégnant 10 le gel hydraté ainsi obtenu est formulé dans une composition de toilette souhaitée à une proportion telle que la concentration du parfum soit de 0,05 à 2,0 % en poids ou de préférence de 0,1 à 1,0 % en poids.

Les exemples de compositions de toilette appropriées pour 15 la formulation d'un parfum sous forme d'un gel hydraté qui en est imprégné selon l'invention sont des compositions de toilette pour le soin de la peau comme des lotions, des crèmes, des poudres faciales, des rouges et analogues, des compositions de toilette pour le traitement des cheveux 20 comme des lotions pour les cheveux, des pommades, des pommades en bâton ou en stick, des agents permanentants, des teintures pour les cheveux et analogues, et des vernis à ongles bien qu'ils ne soient pas limités à ces exemples.

Le parfum formulé dans les compositions de toilette selon 25 l'invention est incorporé dans la structure de réseau de la substance polymérique hydrophile réticulée afin que le parfum en lui-même ne vienne jamais en contact direct avec la peau lors de l'utilisation de la composition de toilette ou, même s'il est en contact avec la peau, qu'il ne puisse 30 se combiner avec les cellules de l'épiderme ce qui a pour résultat une forte diminution des troubles pour la peau tels qu'une irritation de la peau, une dermatite de contact et analogues dues au parfum. Par ailleurs, la dissipation du parfum pendant le stockage est supprimée quand il est à un 35 état d'inclusion dans la structure de réseau du gel hydraté dans les compositions de toilette selon l'invention, on obtient donc l'avantage que la quantité de parfum devant être contenue dans une composition de toilette peut être réduite

en comparaison à l'addition du parfum tel quel.

La présente invention sera mieux décrite dans les exemples qui suivent .

Exemple de préparation N° 1

5 Un gel hydraté imprégné d'un parfum a été préparé en mélangeant et en dissolvant 5 parties en poids d'un alcool polyvinyleux complètement saponifié ayant un degré moyen de polymérisation de 2000, 3 parties en poids d'un parfum composé A formé d'huile de citronnelle et d'aldéhyde de cyclamen 10 comme ingrédients principaux ayant une note de jasmin ou de rose et 92 parties en poids d'eau, en irradiant ensuite au moyen de rayons γ de cobalt-60 comme source de rayonnement, jusqu'à une dose totale absorbée de 0,2 mégarad. Le degré de gonflement de ce gel hydraté était de l'ordre de 15 fois 15 en poids.

Exemple de préparation N° 2

Un gel hydraté imprégné d'un parfum a été préparé en irradiant un mélange composé de 5 parties en poids d'une polyvinyl pyrrolidone ayant un degré moyen de polymérisation de 1200, 2 parties en poids d'un parfum composé B formé d'alcool de phénylethyle et d'acétate de benzyle comme ingrédients principaux ayant une note de musc , d'ambre gris ou de jasmin et 93 parties en poids d'eau avec des rayons γ de la même façon qu'à l'exemple de préparation N° 1. Le degré de gonflement de ce gel hydraté était de l'ordre de 4,2 fois en poids.

Exemple de préparation N° 3

Des gels hydratés imprégnés d'un parfum ont été préparés de la même façon qu'à l'exemple de préparation N° 1 en 30 utilisant les parfums composés C et D indiqués ci-après : parfum composé C formé d'héliotropine, de vétiver et d'huile d'hydroxycitronelle comme ingrédients principaux ayant une note de gardénia ou de jasmin et parfum composé D formé d'huile de vétiver et de musc manufacturé comme ingrédients 35 principaux ayant une note de chèvrefeuille.

Exemple de préparation N°4

Un gel hydraté imprégné d'un parfum a été préparé en mélangeant 10 parties en poids d'un alcool polyvinyleux

complètement saponifié ayant un degré moyen de polymérisation de 1000, 5 parties en poids de propyléneglycol, 3 parties en poids d'un parfum composé E formé d'huile d'ylang-ylang et d'héliotropine comme ingrédients principaux 5 ayant une note d'héliotrope ou de gardénia et 82 parties en poids d'eau en irradiant ensuite avec des rayons γ de cobalt-60 comme source de rayonnement jusqu'à une dose totale absorbée de 1 mégarad.

EXEMPLE 1

10 Une crème pour la toilette ayant la composition qui suit a été préparée en utilisant le gel hydraté obtenu à l'exemple de préparation N° 1

| | <u>INGREDIENTS</u> | <u>PARTIES EN POIDS</u> |
|----|---------------------------|-------------------------|
| 15 | Acide stéarique | 10,0 |
| | Alcool stéarylique | 4,0 |
| | Myristate d'isopropyle | 7,0 |
| | Monostéarate de glycérine | 2,0 |
| | Gel hydraté contenant le | |
| 20 | parfum composé A | 5,0 |
| | Propyléneglycol | 6,0 |
| | Glycérine | 3,0 |
| | Potasse | 0,4 |
| | Eau purifiée | 62,6 |
| 25 | Total | 100,0 |

Un essai de comparaison d'irritation de la peau a été entrepris avec la crème ci-dessus préparée et une crème semblable préparée avec la même formule que celle ci-dessus mais en ajoutant le parfum composé A tel quel à la même quantité. L'essai a été effectué dans une méthode fermée pendant 48 heures en appliquant à l'intérieur des bras de chacun des 20 sujets examinés en utilisant un platre adhésif pour un essai de tâches (produit par Torii Pharmaceutical Co.).

Les résultats ont été évalués par une méthode à 5 degrés comme cela est indiqué au tableau qui suit.

| | - | ± | + | ++ | +++ |
|-------------------------|----|---|---|----|-----|
| Crème selon l'invention | 18 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| Crème témoin | 15 | 2 | 2 | 1 | 0 |

Les symboles du tableau ont chacun les significations
qui suivent :

- pas de réaction
 ± léger érythème
 + érythème distinct
 15 ++ érythème et œdème,
 papules ou ampoules
 +++ réaction plus forte
 que ++

EXEMPLE 2

Une lotion de lait de toilette ayant la composition
qui suit a été préparée en utilisant le gel hydraté obtenu à
l'exemple de préparation N° 2

| | <u>INGREDIENTS</u> | <u>PARTIES EN POIDS</u> |
|----|--|-------------------------|
| 25 | Acide stéarique | 2,0 |
| | Alcool stéarylque | 1,5 |
| | Vaseline | 3,0 |
| | Alcool de lanoline | 3,0 |
| | Paraffine liquide | 10,0 |
| 30 | Monooléate de polyoxyéthylène | 2,0 |
| | Gel hydraté contenant le parfum composé B | 5,0 |
| | Glycérine | 5,0 |
| | Propylèneglycol | 5,0 |
| 35 | Triéthanolamine | 1,0 |
| | Eau purifiée | 62,5 |
| | Total | 100,0 |

Le lait de toilette a été utilisé par 5 femmes adultes souffrant habituellement d'eczéma du aux produits cosmétiques sans qu'il n'y ait le moindre trouble de la peau.

EXEMPLE 3

5 Un fond de teint ayant la composition qui suit a été préparé en utilisant le gel hydraté obtenu à l'exemple de préparation N° 4.

| | <u>INGREDIENTS</u> | <u>PARTIES EN POIDS</u> |
|----|---------------------------------|-------------------------|
| 10 | Acide stéarique | 5,0 |
| | Monostéarate de glycérine | 2,5 |
| | Alcool stéarylque | 1,0 |
| | Paraffine liquide | 7,0 |
| 15 | Myristate d'isopropyle | 8,0 |
| | Triéthanolamine | 1,2 |
| | Gel hydraté contenant le parfum | |
| | composé E | 7,0 |
| | Bioxyde de titane | 8,0 |
| 20 | Kaolin | 5,0 |
| | Talc | 2,0 |
| | Bentonite | 1,0 |
| | Agent colorant | un peu |
| | Eau purifiée | 52,3 |
| 25 | <hr/> | <hr/> |
| | Total | 100,0 |

30 Un essai de comparaison d'irritation de la peau a été entrepris de la même façon qu'à l'exemple 1 avec le fond de teint préparé ci-dessus, et un fond de teint semblable préparé avec la même formule que ci-dessus mais en utilisant le parfum composé E tel quel et à la même quantité.

35 Les résultats ont été évalués par un procédé à 5 degrés tel qu'indiqué au tableau qui suit.

5

| | - | ± | + | ++ | +++ |
|---------------------------------|----|---|---|----|-----|
| Fond de teint selon l'invention | 19 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Fond de teint témoin | 17 | 1 | 1 | 1 | 0 |

10

Chaque symbole du tableau a la même signification que celle que l'on a décrit ci-dessus.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Composition de toilette, caractérisée en ce qu'elle contient un parfum sous forme d'un gel hydraté d'un polymère hydrophile réticulé qui en est imprégné.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère hydrophile précité est choisi dans le groupe consistant en alcools polyvinyliques, polyvinyl pyrrolidones, polyacrylamides et poly(hydroxyéthyl acrylates).
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le gel hydraté du polymère hydrophile réticulé précité a un rapport de gonflement dans l'eau compris entre 3 et 100 fois en poids.
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère hydrophile précité est un alcool polyvinylique.
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le gel hydraté précité du polymère hydrophile réticulé est imprégné de 0,1 à 10 parties en poids du parfum pour une partie en poids dudit polymère hydrophile réticulé.
6. Procédé de préparation d'une composition de toilette du type comprenant un parfum sous forme d'un gel hydraté d'un polymère hydrophile réticulé imprégné dudit parfum caractérisé en ce qu'il consiste à :
7. dissoudre le parfum dans une solution aqueuse du polymère hydrophile
irradier la solution aqueuse d'un rayonnement ionisant de haute énergie pour réticuler le polymère hydrophile en un gel hydraté imprégné du parfum, et
- 30 mélanger le gel hydraté imprégné du parfum aux autres ingrédients de la composition de toilette.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la solution aqueuse du polymère hydrophile contient de 0,5 à 10 % en poids du polymère hydrophile qui y est dissous
- 35 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que

l'irradiation au moyen du rayonnement ionisant de haute énergie est effectuée avec des rayons γ jusqu'à une dose totale absorbée de 0,1 à 5 mégarads.