

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 octobre 2010 (14.10.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/116063 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/81 (2006.01) C08F 220/60 (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2010/050418

(22) Date de dépôt international :

11 mars 2010 (11.03.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0952339	9 avril 2009 (09.04.2009)	FR
61/169,003	14 avril 2009 (14.04.2009)	US
0903356	8 juillet 2009 (08.07.2009)	FR
0956455	21 septembre 2009 (21.09.2009)	FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : JEGOU,
Gwenaëlle [FR/FR]; 29, rue des sablons, F-91240 Saint
Michel sur Orge (FR).

(74) Mandataire : DODIN, Catherine; L'Oreal, RIVER
PLAZA - DIPI, 25-29 Quai Aulagnier, F-92665 Asnieres-
sur-Seine (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ETHYLENE COPOLYMER WITH PEG, CATIONIC AND ANIONIC UNITS, COSMETIC COMPOSITION INCLUDING SAME AND TREATMENT METHOD

(54) Titre : COPOLYMÈRE ÉTHYLÉNIQUE À MOTIFS PEG, CATIONIQUE ET ANIONIQUE, COMPOSITION COSMÉTIQUE LE COMPRENANT ET PROCÉDÉ DE TRAITEMENT

(57) Abstract : The present invention relates to novel ethylene copolymers including: a) 25 to 95 wt % of a monomer of formula (I), including PEG units; b) 4 to 50 wt % of a cationic monomer or one of the salts thereof; and c) 1 to 35 wt % of an anionic monomer and/or the salts thereof. The invention also relates to cosmetic compositions, in particular hair-care compositions, including said copolymers, as well as to a cosmetic treatment method using same.

(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouveaux copolymères éthyléniques comprenant : a) 25 à 95% en poids de monomère de formule (I), comprenant des motifs PEG; b) 4 à 50% en poids de monomère cationique ou l'un de ses sels; c) 1 à 35% en poids de monomère anionique et/ou ses sels. L'invention concerne également les compositions cosmétiques, notamment capillaires comprenant lesdits copolymères, ainsi qu'un procédé de traitement cosmétique les employant.



WO 2010/116063 A1

Copolymère éthylénique à motifs PEG, cationique et anionique, composition cosmétique le comprenant et procédé de traitement

5 La présente invention a trait à de nouveaux polymères, à leur utilisation notamment en cosmétique, ainsi qu'aux compositions les comprenant.

Il est connu d'employer des polymères dans le domaine cosmétique, et notamment en capillaire, par exemple pour apporter de la tenue ou du coiffant à la che-
10 velure.

Dans le domaine des compositions capillaires dites rincées, telles que les shampoings ou après-shampoings, on utilise notamment des polymères cationiques synthétiques, solubles dans l'eau, qui sont connus pour apporter une bonne cosmétique aux cheveux; toutefois, ces polymères n'apportent aucun effet de mise en
15 forme des cheveux. Il en est de même avec les polymères dérivés naturels cationiques tels les guar modifiés qui apportent également un caractère cosmétique sans permettre une mise en forme. Dans le domaine des compositions rincées, il n'est pas connu de polymères apportant du coiffant et une cosmétique acceptable. Dans le domaine des compositions capillaires dites non rincées, telles que les
20 produits de coiffage de type laques, gels ou sprays coiffants, on est constamment à la recherche de polymères apportant des effets coiffants, et de la tenue à la chevelure. On connaît dans les produits de coiffage, des polymères à motifs amines, tels que les polymères à base de vinylpyrrolidone et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle (polymères Gaffix). Les compositions obtenues présentent tou-
25 tefois une tenue insuffisante dans le temps. On connaît également des polymères de type Luviquat, à base de vinylimidazole quaternisée et de vinylpyrrolidone, qui apportent de la douceur mais épaississent les compositions.

Il a également été proposé des polymères comprenant à la fois des motifs
30 (méth)acrylate de polyéthylène glycol (MPEG) et des motifs cationiques.

Ainsi, il est connu par EP372546, des copolymères à base de MPEG et de monomères de type (méth)acrylamides d'alkyles en C1-C8, pouvant comprendre des monomères cationiques. Toutefois, ces polymères comprennent une faible propor-
35 tion de monomères cationiques, ce qui ne leur permet pas de générer des effets cosmétiques adéquats, notamment un dépôt sur le cheveu qui soit suffisant pour apporter les propriétés recherchées.

Le document JP2002-322219 décrit des polymères contenant des motifs MPEG en association avec des monomères hydrophobes à base de polypropylène glycol (PPO) ou de polyoxyde de tétraméthylène, et des monomères cationiques. Or, on
40 a constaté que ces polymères ne permettent pas d'obtenir des propriétés cosmétiques satisfaisantes.

Il est également connu par le brevet JP2002-284627 une composition comprenant des polymères cationiques dans lequel les monomères de type PEG sont asso-

ciés à des monomères comprenant des motifs amines quaternaires. Or, la présence de motifs quaternaires peut induire, au fur et à mesure des applications, un surcroît de dépôt qui peut nuire, dans certains cas, à la qualité cosmétique de la composition. Par ailleurs, ces polymères contiennent un taux de charge cationique
5 faible qui ne permet pas une affinité optimale pour le cheveu.

On connaît encore par JP2003-055164 des polymères contenant des motifs du type MPEG; toutefois ces polymères sont réticulés, ce qui rend difficile le contrôle de leur synthèse.

Le document JP2000-302649 encore décrit une composition capillaire comprenant
10 un polymère qui comprend des monomères cationiques comprenant des amines quaternaires, des monomères à groupement polyéther, notamment de type PEG ou PPO, ainsi que des monomères optionnels qui peuvent être principalement hydrophobes (par exemple méthacrylate de stéaryle).

Il est également connu par le brevet JP07-285831, des compositions capillaires
15 comprenant un polymère qui comprend des monomères de type MPEG en association avec des monomères ioniques, cationiques ou amphotères, et des monomères additionnels de type (méth)acrylates d'alkyle en C1-C24, principalement hydrophobes.

Dans ces documents, la présence de comonomères hydrophobes, par exemple de
20 type acrylate de butyle ou de stéaryle, ne permet pas d'obtenir des propriétés cosmétiques adéquates, notamment ne permettent pas d'obtenir un bon démêlage des cheveux mouillés, juste après le shampoing.

On a également proposé, par exemple dans les demandes EP1769011 et
25 EP1765893, des polymères capables d'apporter un effet coiffant et une cosmétique acceptable; ces polymères sont constitués de motifs cationiques en quantité généralement majoritaire et de motifs MPEG, et peuvent être neutralisés. Les MPEG employés peuvent avoir un poids moléculaire faible.

Cependant, on a constaté que les propriétés cosmétiques apportées par ces po-
30 lymères pouvaient encore être améliorées; notamment les propriétés cosmétiques telles que le toucher en particulier en milieu humide (sur cheveux humides ou mouillés); ainsi que le build-up (cheveux chargés).

Dans le domaine du soin du cheveu, en particulier du cheveu sensibilisé, notam-
35 ment ayant subi des colorations, on cherche à apporter des propriétés cosmétiques sur cheveux mouillés, notamment un toucher amélioré, ainsi que de la brillance, de la douceur et du démêlage en milieu sec (sur cheveux secs). On sait que les cheveux sensibilisés, c'est-à-dire abîmés et/ou fragilisés, à des degrés divers par l'action d'agents atmosphériques, notamment de la lumière, ainsi que par
40 l'action répétée de différents traitements mécaniques ou chimiques, tels que les permanentes, le défrisage, la coloration et la décoloration, peuvent présenter une altération de la fibre capillaire, notamment une diminution de leurs propriétés mécaniques comme la résistance à la traction, la charge à la rupture et l'élasticité. Le

cheveu peut être plus hydrophile, perdre une partie des écailles, ce qui se traduit par une grande difficulté à démêler et à coiffer la chevelure, ainsi qu'une perte de douceur. Pour y remédier, on peut employer des tensioactifs cationiques du type cétyltriméthylammonium, en émulsion huile-dans-eau, en présence d'alcools gras.

- 5 Toutefois, les propriétés cosmétiques ne sont pas optimales et la formulation de ces compositions est compliquée: compromis entre la stabilité de l'émulsion et le toucher non gras à trouver, notamment.

- 10 La présente invention a pour but de pallier l'ensemble de ces inconvénients et de proposer des polymères qui, mis dans une composition cosmétique, notamment capillaire, permettent d'apporter des propriétés cosmétiques améliorées, notamment démêlage et toucher, principalement en milieu humide mais également en milieu sec. Par ailleurs, l'emploi de ces polymères permet d'éviter les problèmes de build-up, c'est-à-dire l'obtention de cheveux 'lourds', trop chargés au fur et à mesure des applications.

La présente invention a donc pour objet un copolymère éthylénique, ou ses sels, comprenant, en % en poids par rapport au poids total du polymère :

- 20 a) 25 à 95% en poids de monomère de formule (I), seul ou en mélange, telle que définie ci-après,
b) 4 à 50% en poids de monomère cationique ou l'un de ses sels, seul ou en mélange, de formule (II) telle que définie ci-après;
c) 1 à 35% en poids de monomère anionique et/ou ses sels, seul ou en mélange, choisi parmi l'anhydride maléique et ceux de formule (III) telle que définie ci-après.

- 25 Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant ledit copolymère éthylénique.

- 30 On a constaté que les polymères selon l'invention apportent des effets conditionneurs adéquats, en particulier de la douceur au toucher et du démêlage sur cheveux mouillés (en milieu humide) et sur cheveux secs (en milieu sec).

Sans être tenu par la présente explication, on peut considérer que cela est dû à la présence et la longueur de la chaîne PEG.

- 35 Grâce à leur caractère cationique, ils présentent également une excellente affinité pour les substrats kératiniques tels que les cheveux, les ongles et la couche cornée de l'épiderme auxquels la kératine confère une charge négative.

Enfin, grâce à leur caractère anionique, ils permettent d'éviter les problèmes de charge (build-up).

- 40 Les polymères selon l'invention possèdent des propriétés cosmétiques intéressantes, par exemple lors de l'application dans une formulation de type shampooing: les cheveux se démêlent facilement lors du shampooing et présentent de la douceur; les compositions selon l'invention permettent également, une fois la cheve-

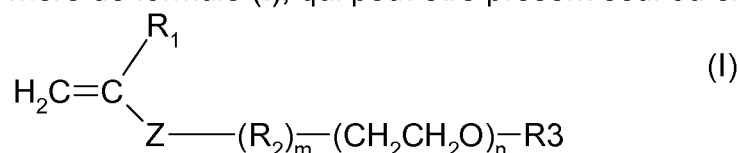
lure séchée, une mise en forme des cheveux particulièrement intéressante.

Les polymères selon l'invention sont véhiculables dans l'eau, c'est-à-dire solubles ou dispersibles dans l'eau, ce qui permet de les employer dans les compositions cosmétiques, notamment capillaires, qui sont généralement à base aqueuse.

Par hydrosoluble ou soluble dans l'eau, on entend que le polymère forme une solution limpide dans l'eau, à raison d'au moins 5% en poids, à 25°C.

Par hydrodispersible ou dispersible dans l'eau, on entend que le polymère forme dans l'eau, à une concentration de 5 % en poids, à 25°C, une suspension ou dispersion stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 600 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

- 15 Le copolymère éthylénique selon l'invention comprend donc au moins un monomère de formule (I), qui peut être présent seul ou en mélange, :



dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
 - 20 - Z est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-,
 - R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N, S;
 - m est 0 ou 1
 - 25 - n est un entier compris entre 65 et 700;
 - R3 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N, S.
- 30 Dans le radical R2, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit radical R2, ou bien ledit radical R2 peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que OH, SH ou amino (NR'R" avec R', R", identiques ou différents, représentant un hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4, notamment méthyle ou éthyle).
- 35 Notamment R2 peut être :
- un radical alkylène en C1-C18 tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène; éventuellement substitué par OH, NR'R";
 - 40 - un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para), éventuellement substitué par un alkyle en C1-C12;

- un radical benzylène $-C_6H_4-CH_2-$, éventuellement substitué par un alkyle en C1-C10.
 - un radical alkylénoxy divalent en C1-C12, linéaire ou ramifié; par exemple $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ (propyloxy).
- 5 Préférentiellement, R2 est un radical alkylène en C1-C6, linéaire.

De préférence, n est compris entre 75 et 500, mieux entre 80 et 400, voire entre 90 et 300, et préférentiellement entre 95 et 250, encore mieux entre 100 et 200.

- 10 De préférence, R3 est un atome d'hydrogène; un radical benzyle; un radical phényle éventuellement substitué par un alkyle en C1-C12; un radical alkyle en C1-C30, notamment en C1-C22, voire en C2-C16, comprenant éventuellement 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N et S. On peut notamment citer les radicaux méthyle, éthyle, propyle, benzyle, éthylhexyle, lauryle, stéaryle, béhényle.

15

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

- le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle; Z est COO, m=0 et R3 = H;
 - le (méth)acrylate de méthyl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de méthoxy-poly(éthylèneglycol), dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, m=0 et R3 = méthyle;
 - les (méth)acrylate d'alkyl-poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, m=0 et R3 = alkyl.
 - les (méth)acrylates de phényl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) phényl éther, dans lequel R1 est H ou méthyl, Z est COO, m=0 et R3 = phényle.
- 20
- 25

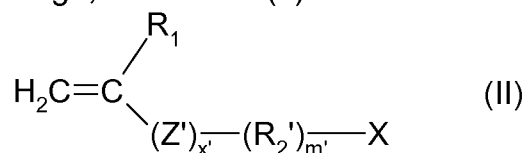
- Les monomères de formule (I) tout particulièrement préférés sont choisis parmi les (méth)acrylates de poly(éthylène glycol) et les (méth)acrylates de méthyl-poly(éthylène glycol), de préférence ceux ayant un poids moléculaire compris entre 2800 et 30 000 g/mol., notamment entre 3500 et 20 000 g/mol., voire entre 4000 et 10 000 g/mol.
- 30

Des exemples de monomères commerciaux sont :

- les méthacrylates de polyéthylène glycol 8000 ou 4000 de Monomer & Polymer Dajac laboratories;
 - les méthacrylates de PEG de PM5000 de ARKEMA, ayant la dénomination commerciale NORSOCRYL N-405;
 - les méthacrylates de méthoxy-poly(éthylène glycol) de PM5000, disponibles chez EVONIK sous la dénomination commerciale MPEG-5000-MA;
 - les méthacrylates de méthoxy-poly(éthylène glycol) 5K, 10K, 12K, 20K et 30K de Sunbio.
- 35
- 40

Le monomère de formule (I), seul ou en mélange, est présent à raison de 25 à 95% en poids, par rapport au poids du polymère final, notamment à raison de 30 à 90% en poids, de préférence 32 à 85 % en poids, voire 35 à 70% en poids.

- 5 Le copolymère éthylénique selon l'invention comprend également au moins un monomère cationique, ou l'un de ses sels, qui peut être présent seul ou en mélange, de formule (II) :



dans laquelle :

- 10 - R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;
 - Z' est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -C(O)- et -CONH-,
 - x' est 0 ou 1,
 - R'₂ est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 18 atomes de carbone, pouvant com-
 15 prendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N, S;
 - m' est 0 ou 1;
 - X est choisi parmi :
 (a) un groupe de formule -N(R₆)(R₇) avec R₆, R₇ représentant, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un atome d'hydrogène, soit (ii) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant
 20 de 1 à 12 atomes de carbone, soit (iii) R₆ et R₇ forment avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant 5, 6 ou 7 chaînons choisis parmi CH, CH₂, O, N, NH, S, C(O); ou bien
 (b) X représente un groupement -R'₆-N-R'₇- dans lequel R'₆ et R'₇ forment avec
 25 l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant 5, 6 ou 7 chaînons choisis parmi CH, CH₂, O, N, NH, S, C(O).

- Par monomère cationique, on entend un monomère comprenant des motifs capables de posséder une charge cationique dans le domaine de pH compris entre 3 et
 30 12. Ces motifs ne possèdent pas une charge permanente quelque soit le pH. L'unité cationique n'a pas besoin d'être protonée à chacun des ces pH.

- Dans le radical R'₂, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être
 35 intercalés dans la chaîne dudit radical R'₂, ou bien ledit radical R'₂ peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que OH, SH ou NR'R'' (avec R', R'', identiques ou différents, représentant un hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C4, notamment méthyle ou éthyle).

Notamment R'₂ peut être :

- 40 - un radical alkylène en C1-C18 tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène; éventuellement substitué par OH,

NR'R";

- un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para), éventuellement substitué par un alkyle en C1-C12;

5 - un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué par un alkyle en C1-C10.

- un radical alkylénoxy divalent en C1-C12, linéaire ou ramifié; notamment propyloxy -CH₂CH₂CH₂O- .

Préférentiellement, R'2 est un radical alkylène en C1-C6, linéaire, phénylène ou benzylène.

10

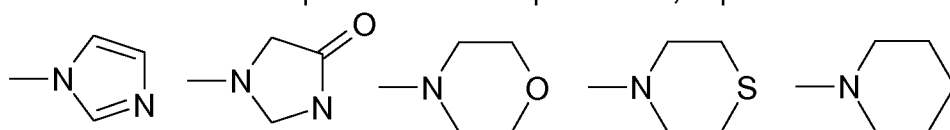
De préférence, R6 et R7 peuvent être choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi l'hydrogène ou un radical alkyle linéaire en C1-C18, et en particulier méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, isobutyle, octyle, lauryle, stéaryle. Préférentiellement, R6 et R7 sont choisis, indépendamment l'un de l'autre,

15

En particulier, X peut être un radical -NH₂, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂.

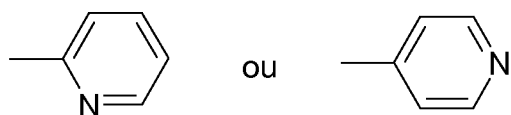
Lorsque R6 et R7 forment un cycle avec l'atome d'azote, ce cycle est de préférence à 5 ou 6 chaînons, y compris l'atome d'azote, et peut comprendre un autre hétéroatome en tant que chaînon. En particulier, X peut être un radical :

20

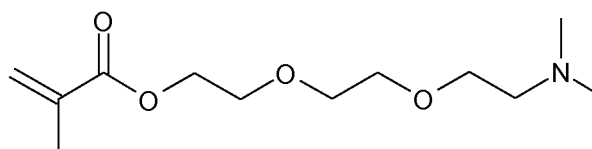
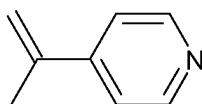
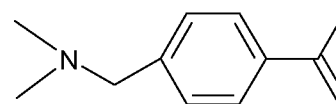
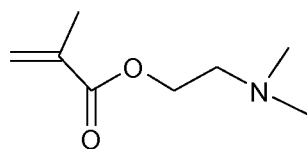
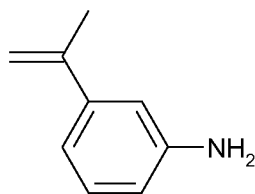
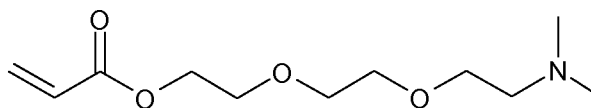
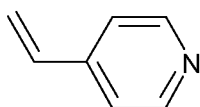
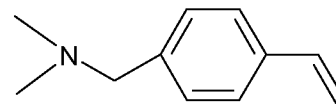
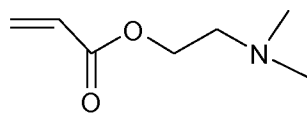
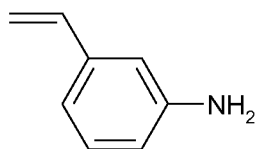
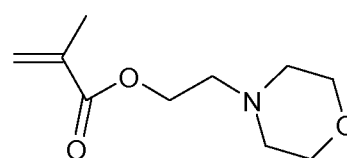
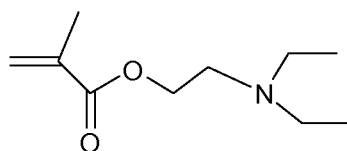
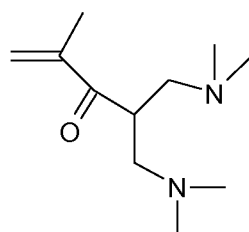
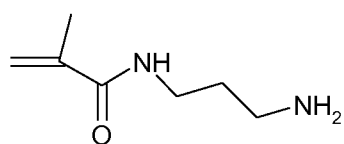
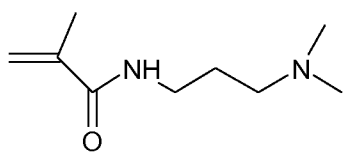
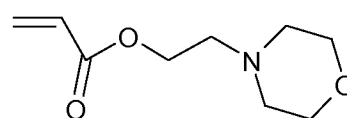
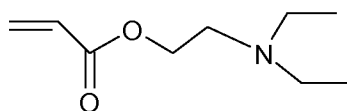
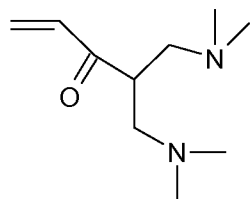
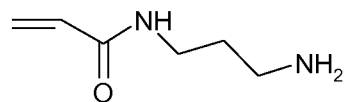
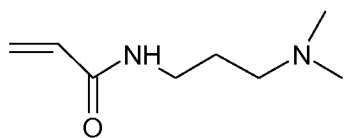


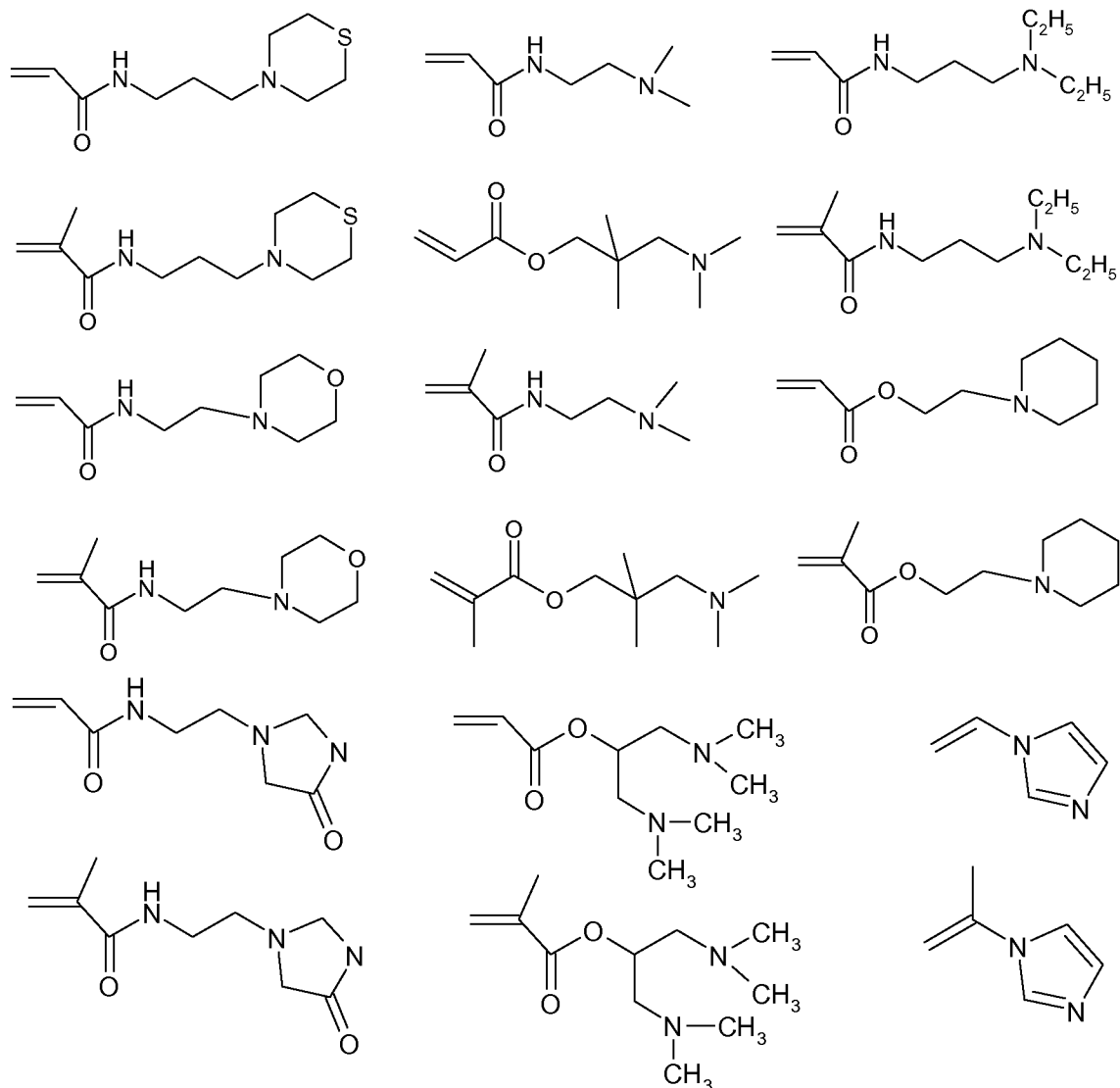
Lorsque X représente un groupement -R'6-N-R'7-, de préférence ce cycle comprend 6 chaînons, y compris l'atome d'azote, et peut comprendre un autre hétéroatome en tant que chaînon. En particulier, X peut être un radical :

25



Parmi les monomères de formule (II) préférés, on peut citer, ainsi que leurs sels :

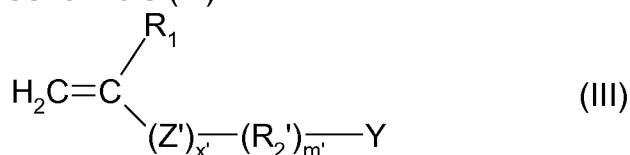




Parmi les monomères de formule (II) particulièrement préférés, on peut citer le (méth)acrylamide de diméthylaminopropyle, le (méth)acrylamide de diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, la vinylimidazole, la vinylpyridine, le (méth)acrylate de morpholinoéthyle.

Le monomère de formule (II), seul ou en mélange, est présent à raison de 4 à 50% en poids, par rapport au poids du polymère final, notamment à raison de 5 à 48% en poids, de préférence 6 à 45% en poids.

Le copolymère éthylénique selon l'invention comprend également au moins un monomère anionique et/ou ses sels, choisi parmi l'anhydride maléique et/ou ceux de formule (III):



dans laquelle :

- R¹, Z', x', R'² et m' ont la même signification que celle donnée ci-dessus pour la formule (II);

- Y est un groupement choisi parmi -COOH, -SO₃H, -OSO₃H, -PO₃H₂ et -OPO₃H₂.

5

Il est entendu que selon l'état de l'art, les groupes SO₄H₂ et PO₄H₂ sont liés à R'² par l'atome d'oxygène tandis que les groupes SO₃H et PO₃H sont liés à R'² respectivement via les atomes de S et P.

- 10 Parmi les monomères anioniques préférés, on peut citer l'anhydride maléique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acrylate de 2-carboxyéthyle (CH₂=CH-C(O)-O-(CH₂)₂-COOH); l'acide styrènesulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, le
- 15 (méth)acrylate de sulfopropyle, et les sels de ceux-ci.

Le monomère de formule (III), seul ou en mélange, est présent à raison de 1 à 35% en poids, par rapport au poids du polymère final, notamment à raison de 1,5 à 32% en poids, de préférence 2 à 30% en poids.

20

Dans un mode de réalisation préféré, le copolymère éthylénique selon l'invention est constitué essentiellement de monomère(s) de formule (I), de formule (II) et de formule (II), ce qui signifie qu'il ne comprend pas, de manière optionnelle, d'autres monomères que ceux mentionnés ci-dessus.

25

Les copolymères selon l'invention sont non réticulés. Ils se présentent sous forme de copolymères éthyléniques statistiques, généralement filmogènes, d'un ou plusieurs monomères éthyléniques contenant des groupes PEG (les groupes PEG étant pendants le long du squelette), d'un ou plusieurs monomères éthyléniques comportant des fonctions cationiques (amines neutralisées et non quaternaires) et

30 d'un ou plusieurs monomères éthyléniques comportant des fonctions anioniques. Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

35

Il est possible de neutraliser l'un et/ou l'autre des monomères constituant le copolymère avant polymérisation, ou bien de neutraliser le copolymère une fois formé. De préférence, on neutralise le copolymère après sa formation.

Préférentiellement, on neutralise les motifs amines, la neutralisation des motifs

40 acides est optionnelle.

De préférence, on neutralise le copolymère jusqu'à obtention d'un pH inférieur ou égal à 7,5, pour une solution aqueuse à 5% dudit polymère.

La neutralisation des motifs amines, appartenant au polymère et/ou aux monomères, peut être effectuée par un acide de Bronsted, ou un mélange de tels acides; notamment par un acide minéral tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique; ou
5 par un acide organique, qui peut comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides insaturés ou aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O ou N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer
10 l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide HOOC-PEG-COOH; l'acide citrique, l'acide tartrique; la bétaine HCl ou chlorhydrate de bétaine de formule $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{Cl}^-$; l'acide gluconique, l'acide 2-éthylcaproïque. Préférentiellement, on utilise le chlorhydrate de bétaine.

15 Les groupes acides peuvent être neutralisés, partiellement ou totalement, par une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$; ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, qui peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène, par exemple une ou plusieurs fonctions alcool. On peut notamment citer la triéthanolamine, l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthylamine, la butylamine.
20

Les polymères selon l'invention peuvent être préparés selon les méthodes usuelles de polymérisation radicalaire classique, bien connues de l'homme du métier.

Notamment ces polymères peuvent être préparés par :

- 25 - polymérisation directe en solution dans l'eau avec pré-neutralisation ou non du motif cationique et/ou anionique;
- polymérisation en émulsion dans l'eau avec pré-neutralisation ou non du motif cationique et/ou anionique, avec utilisation d'un tensioactif;
- polymérisation dans un solvant organique, tel que l'éthanol ou la méthyléthylcétone, avec pré-neutralisation ou non du motif cationique et/ou anionique, suivie
30 d'une étape de mise en solution ou dispersion dans l'eau avec évaporation du solvant.

Ces polymérisations peuvent être effectuées en présence d'amorceur radicalaire notamment de type peroxyde (Trigonox 21S : tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate) ou azoïque (AIBN V50 : 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochlorure), qui peut
35 être présent à raison de 0,3 à 5% en poids par rapport au poids total de monomères.

Les copolymères selon l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) qui est de préférence comprise entre 5000 et 1 000 000, notamment entre 7000 et 750 000, préférentiellement entre 10 000 et 500 000 g/mol. On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) par chromatographie par perméation sur gel ou par diffusion de la lumière, selon l'accessibilité de la mé-
40

thode (solubilité des polymères considérés).

Les polymères selon l'invention sont de préférence véhiculables en milieu aqueux, c'est-à-dire qu'ils sont de préférence hydrosolubles ou hydrodispersibles.

- 5 La mise en solution ou en dispersion dans l'eau peut être effectuée par solubilisation directe du polymère s'il est soluble, ou bien par neutralisation des motifs amines et/ ou acide, de façon à rendre le polymère soluble ou dispersible dans l'eau. La mise en solution ou dispersion aqueuse peut également s'effectuer via une étape intermédiaire de solubilisation dans un solvant organique suivie de l'addition
10 d'eau avant évaporation du solvant organique.

- Les polymères selon l'invention trouvent une application toute particulière dans le domaine de la cosmétique. Ils peuvent être présents dans la composition sous forme solubilisée, par exemple dans l'eau ou un solvant organique, ou bien sous
15 forme de dispersion aqueuse ou organique.

Ils peuvent être utilisés dans les compositions cosmétiques à raison de 0,1 à 20% en poids de matière sèche, notamment de 0,5 à 15% en poids, voire de 1 à 10% en poids, encore mieux de 2 à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.

20

Les compositions cosmétiques selon l'invention comprennent, outre lesdits polymères, un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques telles que la peau du visage ou du corps, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

25

De préférence, le milieu cosmétiquement acceptable comprend un milieu solvant ou de dispersion des polymères selon l'invention, qui peut comprendre au moins un composé choisi parmi l'eau, les alcools, les polyols, les esters, les huiles carbonées, les huiles de silicone, les huiles de silicone fluorées, et leurs mélanges.

- 30 De préférence, le milieu cosmétiquement acceptable peut comprendre de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools, linéaires ou ramifiés en C₁-C₆, comme l'éthanol, le tert-butanol, le n-butanol, l'isopropanol ou le n-propanol, ou le 2-butoxy-éthanol; et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore les
35 éthers de polyols ou de glycols notamment en C₂ tel que le monoéthyléther et le monométhyléther de diéthylèneglycol, et les aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

- 40 La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques, notamment destinées à être appliquées sur les fibres kératiniques.

On peut citer en particulier, à titre d'adjuvant cosmétiquement acceptable, les gélifiants, les épaississants; les polymères, associatifs ou non; les tensioactifs anioni-

ques, non ioniques, cationiques et/ou amphotères; les agents propénétrants, les émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les pigments, les colorants, les charges, les filtres solaires; les matières colorantes, les protéines, les vitamines, les provitamines; les polymères, fixants ou non fixant; les agents hydratants, les
5 émoullissants, les agents adoucissants; les huiles minérales, végétales ou synthétiques; les actifs hydrophiles ou lipophiles, les céramides, les pseudocéramides; les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les agents bactéricides, les agents antipelliculaires, les agents antichute des cheveux, les agents nacrant, et leurs mélanges. L'homme de métier veillera à choisir ces
10 éventuels adjuvants et leur quantité de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application topique, et notamment
15 sous forme d'une solution ou suspension aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, d'une solution ou suspension huileuse, d'une solution ou dispersion du type lotion ou sérum, d'une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple; d'un gel aqueux ou anhydre, d'une dispersion de vésicules notamment lipidiques; d'une lotion biphasé ou multiphasé; d'un spray; cette composition peut avoir l'aspect d'une
20 lotion épaissie ou non, d'une crème épaissie ou non, d'un gel aqueux ou anhydre, d'une mousse, d'un lait, d'un sérum, d'une pommade, d'une pâte souple, d'un onguent, d'un solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle, ou encore d'un solide compacté. Elle peut éventuellement être conditionnée dans un
25 flacon pompe ou dans un récipient aérosol.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

30

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des cils, des ongles et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit d'hygiène corporelle, d'un produit capillaire, notamment de
35 soin, de nettoyage, de coiffage ou de coloration des cheveux.

Elle trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure, la mise en forme des cheveux et le nettoyage des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des après-shampooings, des gels de coiffage ou de soin,
40 des lotions ou crèmes de soin, des conditionneurs, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients

aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse.

Elle peut également se présenter sous la forme d'une composition de coloration capillaire; d'une composition de permanente, de défrisage ou de décoloration;
5 d'une composition à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente, un défrisage ou entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Elle peut encore se présenter sous la forme d'une composition de soin pour la peau, les lèvres et/ou les phanères, ou sous forme d'une composition de nettoyage de la peau, par exemple un produit démaquillant ou un gel pour le bain ou
10 la douche. Elle peut aussi se présenter sous forme d'un produit de soin, non coloré, destiné à traiter la peau et notamment à l'hydrater, la lisser, la dépigmenter, la nourrir, la protéger des rayons solaires, ou lui conférer un traitement spécifique.

Elle peut également se présenter sous forme d'une composition d'hygiène corporelle notamment sous forme de produit déodorant, anti-transpirant, ou encore sous
15 forme d'une composition dépilatoire.

Elle peut encore se présenter sous la forme d'un produit de maquillage, en particulier coloré, de la peau du corps ou du visage, ou des cheveux, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin, un blush, un fard
20 à joues ou à paupières, un produit anticerne, un eye-liner; un produit de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin, un brillant à lèvres, les crayons à lèvres; un produit de maquillage des phanères comme les ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils et les cheveux; un produit de tatouage temporaire de la peau du corps.

25 Avantageusement, la composition selon l'invention est une composition capillaire de conditionnement des cheveux, et peut se présenter sous forme de lotion, de crème, de gel, de mousse ou de spray.

30 L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des ongles, des cheveux, des cils, des lèvres, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

35 De préférence, il s'agit d'un procédé de traitement cosmétique pour la mise en forme et/ou le maintien des cheveux, comprenant l'application d'une composition selon l'invention sur lesdits cheveux; éventuellement suivie d'une étape de rinçage.

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

Exemple 1 : Synthèse de polymères selon l'invention

Dans un réacteur de 50 ml, sous contrôle de température et muni d'une agitation

- orbitale, on introduit 20 g de méthyléthylcétone (MEC), 4,5 g de diméthylamino-propylméthacrylamide (DMAPMA), 4,5 g de polymère Norsocryl N-405 d'Arkema (96% massique de méthacrylate de polyéthylèneglycol de PM=5000 + 4% massique d'acide méthacrylique) et 1 g d'acide acrylique, et on chauffe au reflux pendant 30 minutes. On ajoute alors 0,1 g d'amorceur (Trigonox 21S), puis on continue le reflux; après 2 heures, on ajoute à nouveau 0,05 g d'amorceur; on continue le reflux encore 2 heures et on ajoute à nouveau 0,05 g d'amorceur. On laisse chauffer au reflux, au total pendant 7 heures. La réaction est contrôlée par RMN. Le milieu réactionnel est neutralisé à 100% par ajout de 4,5 g de chlorhydrate de bétaine dans 30 ml d'eau; on évapore ensuite le solvant (MEC) au rotavapor. On obtient un copolymère de MPEG(5000)-co-DMAPMA-co-acide acrylique-co-acide méthacrylique, en proportion 43,2/45/10/1,8, en solution dans l'eau, avec un extrait sec de 30%.
- 15 De manière identique, on prépare les polymères 2 à 6 ci-après, en faisant varier les quantités de monomères de départ (% en poids).

	% Norsocryl N-405 (% MPEG 5000 + % acide méthacrylique)	% DMPMA	% acide acrylique	Extrait sec (%)
Polymère 1	45 (43,2 + 1,8)	45	10	30
Polymère 2	35 (33,6 + 1,4)	35	30	24
Polymère 3	70 (67,2 + 2,8)	20	10	26
Polymère 4	68,2 (65,5 + 2,7)	13,6	18,2	21
Polymère 5	75 (72 + 3)	25	0	35
Polymère 6	50 (48 + 2)	50	0	36

Test

- 20 Le caractère glissant des polymères est évalué en utilisant un tribomètre de type pion-disque: on prépare des solutions à 3% en poids dans l'eau des polymères ci-dessus, puis on la dépose sur un substrat en mouvement qui est mis en contact avec une bille.
- La force de frottement entre la bille et le substrat en mouvement est alors mesurée. Plus la force de frottement entre les deux surfaces est faible, plus le caractère glissant du polymère est important. La force de frottement est exprimée en Newton (N).
- 25 On obtient les résultats suivants :

	Force de frottement sur substrat hydrophobe (N)
Polymère 2	0,28
Polymère 3	0,25
Polymère 5	0,35
Polymère 6	0,35

On constate que les polymères selon l'invention présentent un certain caractère glissant.

5 **Exemple 2 : Composition cosmétique**

On prépare une composition cosmétique comprenant (% en poids)

- Polymère 2 selon l'exemple 1 1% (MS : matière sèche)
- conservateur q.s.
- Eau qsp 100%

- 10 On applique 5 ml de cette composition sur cheveux (mèches de 2,5 g). On constate un très bon démêlage en milieu humide et un toucher doux en milieu sec.

Exemple 3 : synthèse d'un polymère selon l'invention

- 15 Dans un réacteur de 2 litres, on introduit 300 ml d'eau et 9 g de chlorhydrate de bétaine. Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C puis on additionne simultanément deux coulées en 30 minutes: la première contient 10 g de diméthylamino-propylméthacrylamide (DMPMA) et 0,75 g de Trigonox 21S; la seconde contient 87,3 g de MPEG(5000), 2,7 g d'acide méthacrylique et 93 ml d'eau. Après 7 heures de chauffe, on rajoute 150 ml d'eau dans le milieu réactionnel, puis on le
- 20 concentre sous pression réduite à 50°C pour obtenir 465 g d'une solution fluide et transparente à 22,6% de polymère.

Le polymère présente une composition de 87,3% de MPEG(5000), 2,7% d'acide méthacrylique et 10% de DMPMA (% en poids).

25 **Exemple 4 : synthèse d'un polymère selon l'invention**

- Dans un réacteur de 2 litres, on introduit 300 ml d'eau et 18 g de chlorhydrate de bétaine. Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C puis on additionne simultanément deux coulées en 30 minutes: la première contient 20 g de diméthylamino-propylméthacrylamide (DMPMA) et 0,75 g de Trigonox 21S; la seconde
- 30 contient 77,8 g de MPEG(5000), 2,2 g d'acide méthacrylique et 82 ml d'eau. Après 7 heures de chauffe, on rajoute 150 ml d'eau dans le milieu réactionnel, puis on le concentre sous pression réduite à 50°C pour obtenir 433 g d'une solution fluide et transparente à 23,1% de polymère.

Le polymère présente une composition de 77,8% de MPEG(5000), 2,2% d'acide

méthacrylique et 20% de DMAPMA (% en poids).

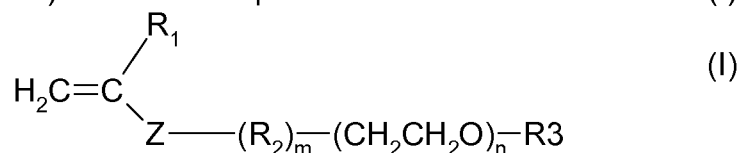
Exemple 5 : synthèse d'un polymère selon l'invention

- 5 Dans un réacteur de 2 litres, on introduit 300 ml d'eau et 13,5 g de chlorhydrate de bétaine. Le milieu réactionnel est chauffé à 90°C puis on additionne simultanément deux coulées en 30 minutes: la première contient 15 g de diméthylamino-propylméthacrylamide (DMAPMA) et 0,75 g de Trigonox 21S; la seconde contient 83 g de MPEG(5000), 2 g d'acide méthacrylique et 88 ml d'eau. Après 7 heures de chauffe, on rajoute 150 ml d'eau dans le milieu réactionnel, puis on le
- 10 concentre sous pression réduite à 50°C pour obtenir 470 g d'une solution fluide et transparente à 21,3% de polymère.
- Le polymère présente une composition de 83% de MPEG(5000), 2% d'acide méthacrylique et 15% de DMAPMA (% en poids).

REVENDICATIONS

1. Copolymère éthylénique, ou ses sels, comprenant, en % en poids par rapport
5 au poids total du polymère :

- a) 25 à 95% en poids de monomère de formule (I), seul ou en mélange :

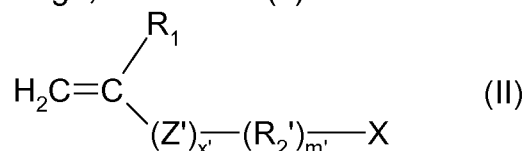


dans laquelle :

- 10 - R1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- Z est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-,
- R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromati-
que, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, pouvant
comprendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N, S;
15 - m est 0 ou 1
- n est un entier compris entre 65 et 700;
- R3 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éven-
tuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant 1 à 30 atomes de
carbone, pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N, S;

20

- b) 4 à 50% en poids de monomère cationique ou l'un de ses sels, seul ou en mé-
lange, de formule (II) :

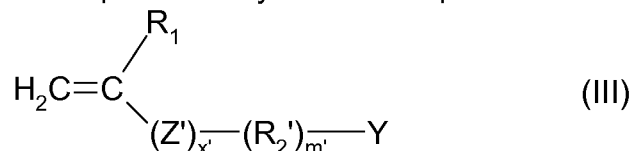


dans laquelle :

- 25 - R1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;
- Z' est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -C(O)- et -CONH-,
- x' est 0 ou 1,
- R'2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromati-
que, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 18 atomes de carbone, pouvant com-
prendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N, S;
30 - m' est 0 ou 1;
- X est choisi parmi :
(a) un groupe de formule -N(R₆)(R₇) avec R₆, R₇ représentant, indépendamment
l'un de l'autre, soit (i) un atome d'hydrogène, soit (ii) un groupement alkyle linéaire,
ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant
35 de 1 à 12 atomes de carbone, soit (iii) R₆ et R₇ forment avec l'atome d'azote un
cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant 5, 6 ou 7 chaî-
nons choisis parmi CH, CH₂, O, N, NH, S, C(O); ou bien

(b) X représente un groupement -R'6-N-R'7- dans lequel R'6 et R'7 forment avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant 5, 6 ou 7 chaînons choisis parmi CH, CH₂, O, N, NH, S, C(O);

- 5 -c) 1 à 35% en poids de monomère anionique et/ou ses sels, seul ou en mélange, choisi parmi l'anhydride maléique et ceux de formule (III):



dans laquelle :

- R₁, Z', x', R'₂ et m' ont la signification donnée ci-dessus pour la formule (II); et
 10 - Y est un groupement choisi parmi -COOH, -SO₃H, -OSO₃H, -PO₃H₂ et -OPO₃H₂.

2. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel dans la formule (I), n est compris entre 75 et 500, mieux entre 80 et 400, voire entre 90 et 300, et préférentiellement entre 95 et 250, encore mieux entre 100 et 200.

15

3. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères de formule (I) sont choisis parmi :

- le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) dans lequel R₁ est H ou méthyle; Z est COO, m=0 et R₃ = H;
 20 - le (méth)acrylate de méthyl-poly(éthylène glycol) dans lequel R₁ est H ou méthyle, Z est COO, m=0 et R₃ = méthyle;
 - les (méth)acrylate d'alkyl-poly(éthylène glycol) dans lequel R₁ est H ou méthyle, Z est COO, m=0 et R₃ = alkyl.
 25 - les (méth)acrylates de phényl-poly(éthylène glycol) dans lequel R₁ est H ou méthyl, Z est COO, m=0 et R₃ = phényle.

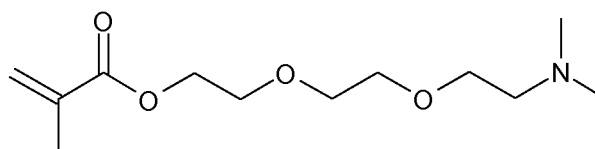
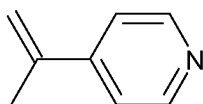
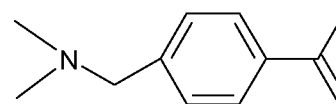
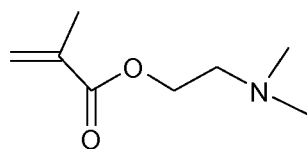
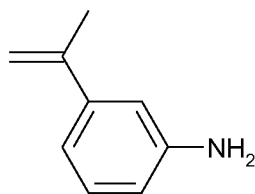
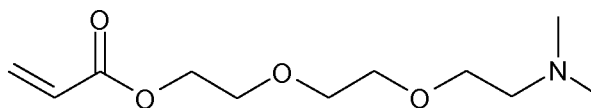
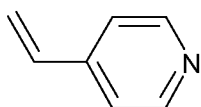
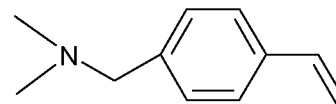
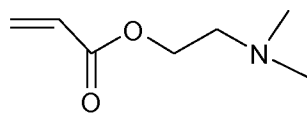
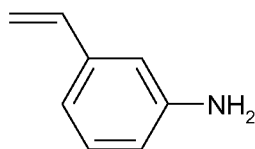
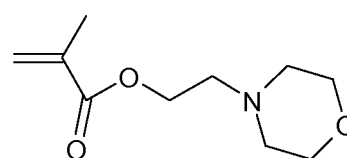
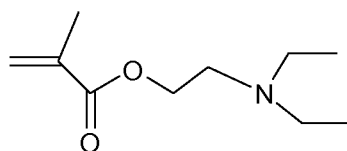
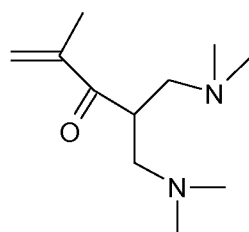
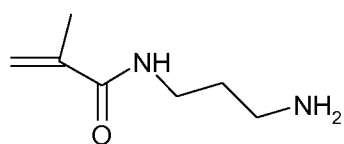
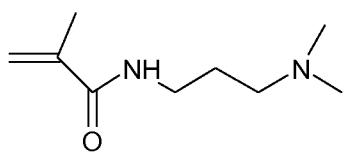
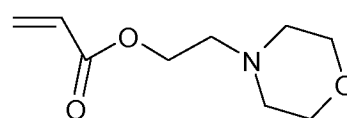
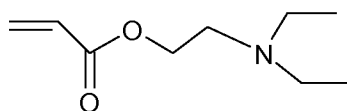
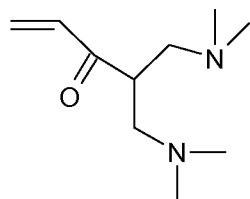
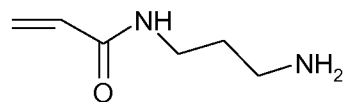
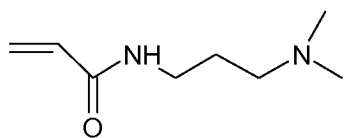
25

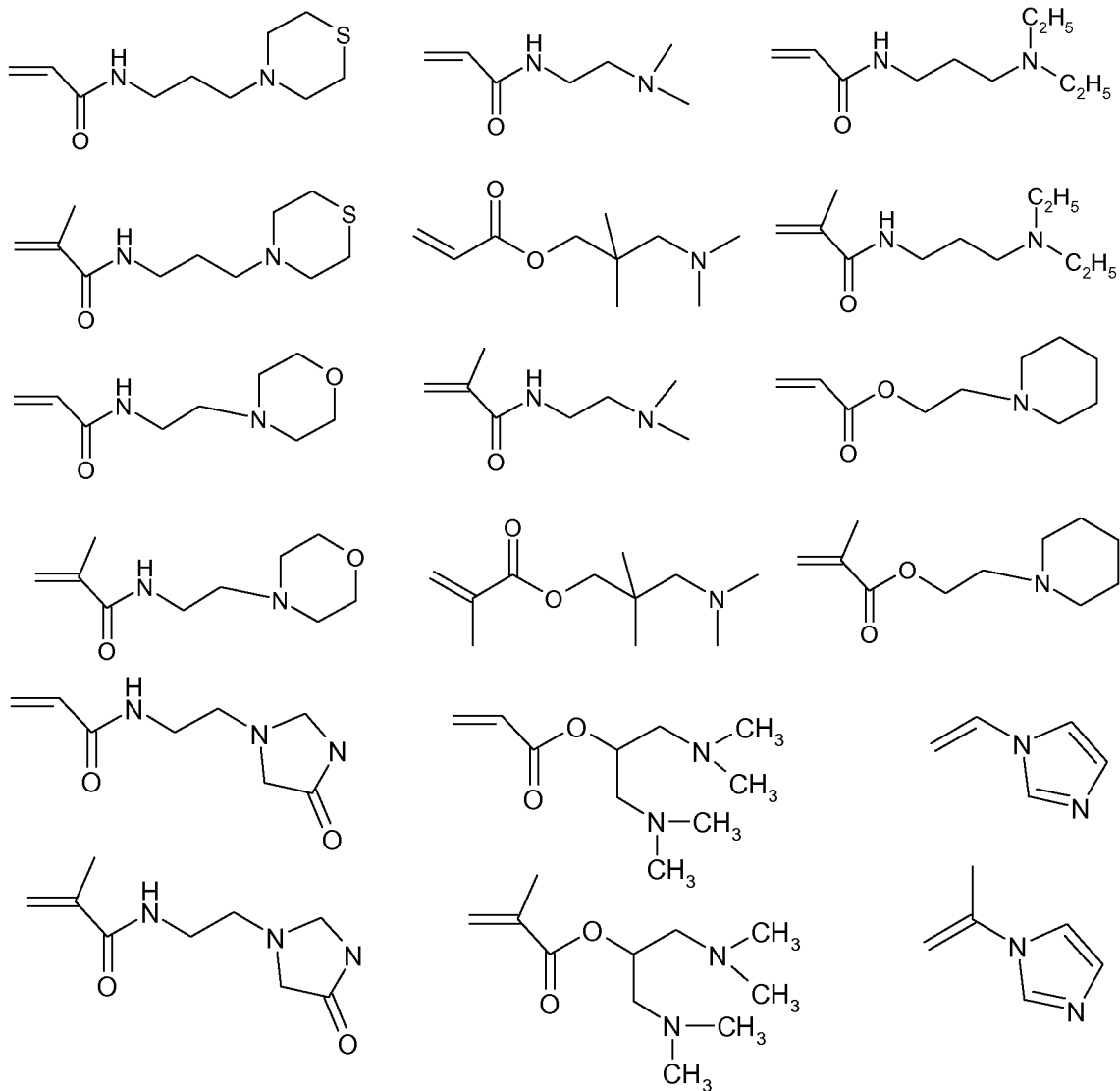
4. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère de formule (I), seul ou en mélange, est présent à raison de 30 à 90% en poids, de préférence 32 à 85 % en poids, voire 35 à 70% en poids, par rapport au poids du copolymère final.

30

5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère de formule (II) est choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants ainsi que leurs sels :

35





5 Ainsi que le (méth)acrylamide de diméthylaminopropyle, le (méth)acrylamide de diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, la vinylimidazole, la vinylpyridine, le (méth)acrylate de morpholinoéthyle.

10 6. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère de formule (II), seul ou en mélange, est présent à raison de 5 à 48% en poids par rapport au poids du copolymère final, notamment à raison de 6 à 45% en poids.

15 7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère anionique est choisi parmi, seul ou en mélange, l'anhydride maléique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acrylate de 2-carboxyéthyle; l'acide styrènesulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, le (méth)acrylate de sulfopropyle, et les sels de ceux-ci.

8. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le monomère de formule (III), seul ou en mélange, est présent à raison de 1,5 à 32% en poids par rapport au poids du copolymère final, notamment à raison de 2 à 30% en poids.

5

9. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le copolymère est neutralisé par un acide de Bronsted, ou un mélange de tels acides, notamment par un acide minéral tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique; ou
10 par un acide organique, tel que l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide HOOC-PEG-COOH; l'acide citrique, l'acide tartrique; le chlorhydrate de bêtaïne, l'acide gluconique, l'acide 2-éthylcaproïque.

10. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 9.

15

11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le copolymère est présent sous forme solubilisée dans l'eau ou un solvant organique, ou bien sous forme de dispersion aqueuse ou organique.

20

12. Composition selon l'une des revendications 10 à 11, dans laquelle le copolymère est présent, seul ou en mélange, à raison de 0,1 à 20% en poids de matière sèche, notamment de 0,5 à 15% en poids, voire de 1 à 10% en poids, encore mieux de 2 à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.

25

13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12, dans laquelle le milieu cosmétiquement acceptable comprend au moins un composé choisi parmi l'eau, les alcools, les polyols, les éthers de polyol, les esters, les huiles carbonées, les huiles de silicone, les huiles de silicone fluorées, les gélifiants, les épaississants;
30 les polymères, associatifs ou non; les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques et/ou amphotères; les agents propénétrants, les émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les pigments, les colorants, les charges, les filtres solaires; les matières colorantes, les protéines, les vitamines, les provitamines; les polymères, fixants ou non fixants; les agents hydratants, les émollients, les agents adoucissants; les huiles minérales, végétales ou synthétiques; les actifs hydrophiles ou lipophiles, les céramides, les pseudocéramides; les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les agents bactéricides, les agents antipelliculaires, les agents antichute des cheveux, les agents nacrants, et leurs mélanges.

40

14. Composition selon l'une des revendications 10 à 13, se présentant sous la forme d'un produit de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des cils, des ongles et des cheveux, d'un produit solaire

ou autobronzant, d'un produit d'hygiène corporelle; d'un produit capillaire, notamment de soin, de nettoyage, de coiffage, de permanente, de défrisage, de décoloration, de coloration des cheveux.

- 5 15. Composition selon l'une des revendications 10 à 14, se présentant sous forme d'une composition capillaire de conditionnement des cheveux.
- 10 16. Procédé cosmétique de traitement des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 10 à 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A61K8/81 C08F220/34 C08F220/28 C08F220/60 C08F290/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F24J A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 872 514 A1 (OREAL [FR]) 6 January 2006 (2006-01-06) claims 1,14	1-16
A	EP 0 372 546 A2 (KAO CORP [JP]) 13 June 1990 (1990-06-13) cited in the application the whole document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2010

Date of mailing of the international search report

21/07/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2872514	A1	06-01-2006	AT 432301 T 15-06-2009
		EP 1765893 A2	28-03-2007
		EP 1769011 A2	04-04-2007
		ES 2326674 T3	16-10-2009
		WO 2006013268 A2	09-02-2006
		WO 2006013269 A2	09-02-2006
		JP 2008504426 T	14-02-2008
		JP 2008505242 T	21-02-2008
		US 2008292577 A1	27-11-2008
		US 2008014154 A1	17-01-2008
EP 0372546	A2	13-06-1990	AT 124427 T 15-07-1995
		DE 68923253 D1	03-08-1995
		DE 68923253 T2	21-12-1995
		ES 2076195 T3	01-11-1995
		HK 200896 A	15-11-1996
		JP 1938376 C	09-06-1995
		JP 2180911 A	13-07-1990
		JP 6070104 B	07-09-1994
		PH 27392 A	21-06-1993
		US 5278269 A	11-01-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050418

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. A61K8/81 C08F220/34 C08F220/28 C08F220/60 C08F290/06
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

F24J A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 872 514 A1 (OREAL [FR]) 6 janvier 2006 (2006-01-06) revendications 1,14	1-16
A	EP 0 372 546 A2 (KAO CORP [JP]) 13 juin 1990 (1990-06-13) cité dans la demande le document en entier	1-16

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juillet 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/07/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Yannick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050418

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2872514	A1	06-01-2006	AT 432301 T	15-06-2009
			EP 1765893 A2	28-03-2007
			EP 1769011 A2	04-04-2007
			ES 2326674 T3	16-10-2009
			WO 2006013268 A2	09-02-2006
			WO 2006013269 A2	09-02-2006
			JP 2008504426 T	14-02-2008
			JP 2008505242 T	21-02-2008
			US 2008292577 A1	27-11-2008
			US 2008014154 A1	17-01-2008
EP 0372546	A2	13-06-1990	AT 124427 T	15-07-1995
			DE 68923253 D1	03-08-1995
			DE 68923253 T2	21-12-1995
			ES 2076195 T3	01-11-1995
			HK 200896 A	15-11-1996
			JP 1938376 C	09-06-1995
			JP 2180911 A	13-07-1990
			JP 6070104 B	07-09-1994
			PH 27392 A	21-06-1993
			US 5278269 A	11-01-1994