(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 535 730**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 17839**

(51) Int Cl³ : C 08 G 77/26; A 61 K 7/00; C 07 F 7/02; C 08 G 77/06.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 9 novembre 1983.

(30) Priorité LU, 10 novembre 1982, n° 84.463.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 11 mai 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

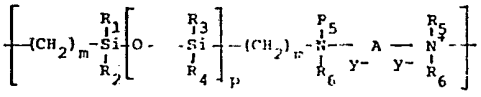
(72) Inventeur(s) : Henry Sebag et Alexandre Zysman.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : D. A. Casalonga, Josse et Petit.

(54) Polymères polysiloxanes polyquaternaires, leur procédé de préparation et leur utilisation dans les compositions cosmétiques.

(57) Polymères polysiloxanes polyquaternaires.
Polymères siloxanes quaternaires de formule :



dans laquelle A désigne un α, ω-bis-alkylpolysiloxane ou une chaîne hydrocarbonée en C_{1-6} pouvant comporter des OH et pouvant être interrompus par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou cycles(s) aromatique(s); R_1, R_2, R_3 et R_4 identiques ou différents, désignent un alkyle en C_1-C_6 ou phénile; R_5 = méthyle ou éthyle ou $-CH_2-$; R_6 = alkyle en C_1-C_{18} ou $-CH_2-$; lorsque R_5 et/ou R_6 désignent $-CH_2-$ ils forment avec $-N-A-N-$ un radical méthyle ou éthyle pipérazinium, un radical diéthylène diamine ou un hétérocycle; Y désigne l'un des anions Cl^-, Br^-, $CH_3SO_3^-$, CH_3-, $-SO_3-$; $m = 1-6$; $p = 1-50$.

On peut préparer ces polymères dans un premier stade par réaction d'un dihydrogéno polysiloxane et d'un bis halogénoalkyle, le composé obtenu réagissant dans un second stade sur une diamine bis tertiaire, le siloxane quaternaire obtenu pouvant être polymérisé dans un troisième stade.

Les polymères polysiloxanes polyquaternaires conviennent pour être utilisés dans des compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux, des ongles et de la peau. Ils résistent à plusieurs rinçages sur ces supports.

FR 2 535 730 - A1

Polymères polysiloxanes polyquaternaires.

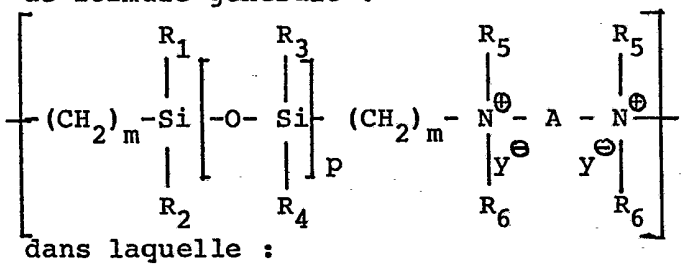
L'invention a pour objet de nouveaux polymères polysiloxanes polyquaternaires, les procédés pour les préparer et les compositions les contenant et en particulier l'utilisation de ces compositions dans l'industrie cosmétique notamment pour les soins et traitements de la chevelure.

L'incorporation de polymères quaternaires dans des compositions de conditionnement des cheveux en vue d'améliorer le démelage et l'état cosmétique de la chevelure est connue. Cependant les compositions cosmétiques pour cheveux contenant des polymères quaternaires connus présentent encore des inconvénients.

On a découvert que les nouveaux polymères appliqués sur les cheveux sous forme de composition aqueuse améliorent le démêlage des cheveux, en particulier par rapport aux polymères polyammonium quaternaires à chaîne hydrocarbonée, et laissent les cheveux peu électriques (ce qui facilite le coiffage) et dans un bon état cosmétique.

L'originalité des nouveaux polymères réside dans la position des groupements ammonium et la répartition des groupements siloxanes.

L'invention a pour objet de nouveaux polymères polysiloxanes polyquaternaires constitués essentiellement de motifs récurrents de formule générale :

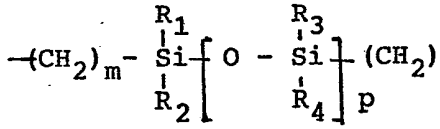


(I)

dans laquelle :

A désigne un groupement α,ω bis (alkyl) polysiloxane ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs, pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes(s) d'oxygène et/ou un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s).

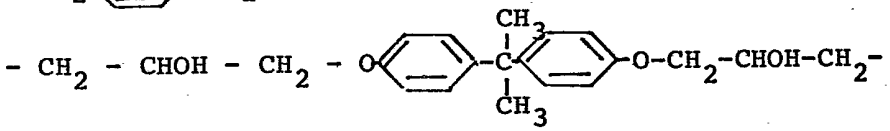
A titre d'exemple A peut représenter les groupes suivants :



R_1, R_2, R_3 et R_4, m et p ayant les significations ci-après.

- $(CH_2)_n$ où n = 2 à 6
- $CH_2 - CH = CH - CH_2$
- $-CH_2- C \equiv C - CH_2 -$
- $CH - (CH_2)_2$ (avec CH_3 sur CH)
- $CH_2-CHOH-CH_2$
- $CH_2 - CHOH - CH_2 - O - CH_2 - CHOH - CH_2$
- $-(CH_2 - CH_2 - O)_x CH_2 - CH_2-$ où x = 1 à 15





R_1, R_2, R_3 et R_4 identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_6 ou le radical phényle. Parmi les radicaux alkyle on préfère le radical méthyle;

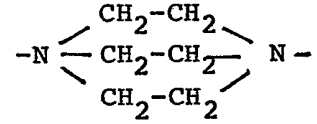
R_5 désigne le radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle, ou encore dans les conditions précisées ci-après le radical bivalent $-CH_2-$,

R_6 désigne un radical alkyle en C_{1-18}.

R_6 peut encore désigner le radical bivalent $-CH_2-$ (dans ce cas A désigne $-CH_2-CH_2-$) et former :

(i) avec les deux atomes d'azote et A un groupement bivalent pipérazino ou

(ii) avec les deux atomes d'azote A et R_5 (qui dans ce cas désigne $-CH_2-$) le radical bivalent triéthylènediamino de formule :



R_6 et R_5 peuvent également être reliés entre eux et désigner avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle tel que pipéridino, morpholino ou pyrrolidino.

$Y^{\ominus}$ désigne l'un des anions $Cl^{\ominus}$ ou $Br^{\ominus}$, ($Cl^{\ominus}$ et $Br^{\ominus}$ peuvent également être désignés par $X^{\ominus}$) ou l'anion $CH_3SO_3^{\ominus}$ ou $CH_3-C_6H_4-SO_3^{\ominus}$;

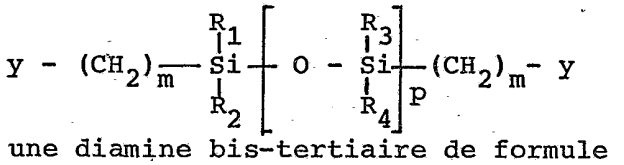
m désigne un nombre entier de 1 à 6 et de préférence de 1 à 4;

p désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 50 et de préférence 1 à 10;

p peut représenter un nombre défini ou une valeur statistique moyenne.

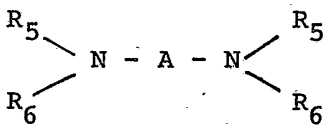
Les polymères de formule (I) selon l'invention peuvent être préparés par des procédés connus.

Par exemple par la réaction du composé de formule (III)



(III)

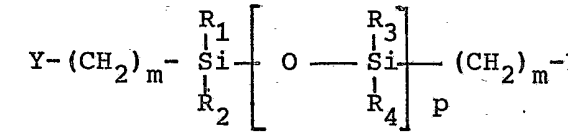
avec une diamine bis-tertiaire de formule (IV)



Dans les composés de formule (III) et (IV) R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, Y, A, m et p ont les significations ci-dessus indiquées.

Procédé de préparation des composés de départ de formule (III):

Les polysiloxanes de formule (III)



(III)

peuvent être préparés par des réactions connues.

Par exemple quand m = 3 :

(1) par réaction d'un dialkyl chloro-silane avec un halogénure d'allyle, en présence de platine ou d'acide chloro-platinique servant de catalyseur, on obtient un halogéno propyl dialkyl chloro silane qui donne par hydrolyse et duplication le bishalogéno propyl tétra-alkyl-1,1,3,3 disiloxane.

Le dialkyl chloro silane peut être remplacé par un diphényl chloro silane, par un alkyl phényl chloro silane ou par un mélange de ces composés;

(2) par réaction d'un dialkyl chloro silane, d'un diphényl chloro silane ou d'un alkyl phényl chloro silane avec l'acétate d'allyle, en présence de platine ou d'acide chloroplatinique on obtient l'acétyloxy propyl di-alkyl chloro silane qui par hydrolyse et duplication conduit au bis(hydroxy-3 propyl)-1,3 tétraalkyl-1,1,3,3,disiloxane.

L'halogénation de ce composé avec un agent d'halogénation tel que le tribromure de phosphore PBr_3 ou le chlorure de thionyle $SOCl_2$ conduit au bis(halogénopropyl)-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane.

Lorsqu'on utilise un halogénure de mésyle ou de tosyle on obtient un composé de formule III dans laquelle Y désigne respectivement CH_3SO_3 ou $CH_3-C_6H_4-SO_3$.

Le bis(halogénopropyl)-1,3 tétra-alkyl-1,1,3,3-disiloxane peut également être obtenu directement par réaction du tétra-alkyl-1,1,3,3 disiloxane avec l'halogénure d'allyle. Cette réaction conduit d'autre part à un deuxième composé qui est le tétra-alkyl 1,1,3,3 halogénopropyl-3 halogéno-1-disiloxane qui par hydrolyse permet d'obtenir le bis(halogénopropyl)-1,7-octa-alkyl tétrasiloxane de formule :

$$X-(CH_2)_3-\underset{\underset{R_2}{|}}{\overset{\overset{R_1}{|}}{Si}}-\left[O-\underset{\underset{R_4}{|}}{\overset{\overset{R_3}{|}}{Si}}\right]_3-(CH_2)_3-X$$

(3) par réaction d'un composé (a) qui peut être un dialkyl dichlorosilane ou un diphényl dichlorosilane ou un alkylphényl dichloro silane ou un mélange de ces composés,

avec un composé (b) choisi dans le groupe formé par :

(b1) un dialkyl halogénoalkyl halogéno silane,

(b2) un dialkyl acétyloxyalkyl halogéno silane,

(b3) un dialkyl acétyloxyalkyl acétyloxy silane,

(b4) un tétra-alkyl acétyloxy alkyl acétyloxy-disiloxane,

(b5) un dialkyl halogénoalkyl méthoxy ou éthoxy silane,

(b6) un dialkyl acétyloxyalkyl méthoxy ou éthoxy silane,

(b7) un tétra-alkyl halogénoalkyl méthoxy ou éthoxy disiloxane,

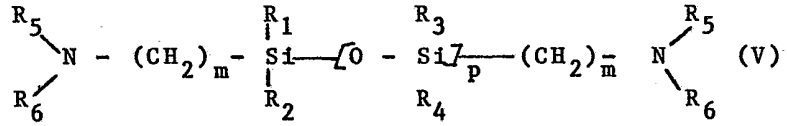
(b8) un tétra-alkyl acétyloxyalkyl méthoxy ou éthoxy disiloxane,

cette réaction étant suivie d'une saponification puis d'une halogénation du composé obtenu avec un agent d'halogénation tel que le tribromure de phosphore PBr_3, le chlorure de thionyle $SOCL_2$ ou un halogénure de mésyle ou de tosyle.

Ces réactions peuvent être effectuées avec ou sans solvant, éventuellement en présence d'électrolytes, à une température comprise entre 0 et 120°C. Comme solvants utilisables on peut citer l'eau, les alcools inférieurs ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les éthers cycliques comme le tétrahydrofuranne ou le dioxane, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ou les mélanges de ces solvants.

Les diamines bis-tertiaires (IV) utilisables selon l'invention, sont choisies de préférence parmi les amines symétriques telles que la N,N'-tétraméthyl éthylène diamine, la N,N'-tétraméthylpropylène diamine, la N,N'-tétraméthylbutylène diamine, la N,N'-tétraméthyl hexaméthylène diamine, les N,N'-diméthyl N,N'-dialkyl (C_1-C_{18}) alkylène (C_2-C_6) diamines, la tétraméthyl diamino-1,4 butène-2, la tétraméthyldiamino-1,4 butyne-2, la dihydroxyéthylpipérazine, les bis-(méthyl alkyl (C_{1-18}) amino)-1,3 propanol-2, les bis(méthyl- ou éthyl-hydroxyéthyl amino)-1,3 propanol-2, le bis-morpholino-1,3 propanol-2.

Les composés de formule (I) peuvent encore être obtenus selon un deuxième procédé par réaction d'une diamine bis-tertiaire de formule (V) :



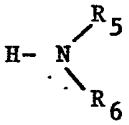
(V)

avec un dérivé bis-halogéné, un dérivé bis-mésylé ou tosylé de formule (VI) :

Y - A - Y (VI)

A, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, Y, m, p ayant les significations ci-dessus indiquées.

Les composés diaminés de formule (V) peuvent être obtenus par réaction des dérivés bifonctionnels (III) avec les amines secondaires correspondantes



ou encore quand m = 3, par réaction du dérivé dihydropolysiloxane avec l'allylamine substituée.

Parmi les dérivés bifonctionnels (VI), on peut citer à titre d'exemples, les composés (III), les dihalogénures d'alkyle ou de xylyle, la bis-chlorhydrine du glycérol ou du diglycérol, le bis-chloro-3 hydroxy-2 propyléther du bis-phénol A, les dérivés halogénés, mésylés ou tosylés-α,ω de l'éthylène ou du polyéthylèneglycol.

Les polymères polysiloxanes polyquaternaires de formule (I) selon l'invention peuvent être obtenus par chauffage des composés de formule (III) et (IV) ou des composés de formule (V) et (VI) dans l'eau ou dans divers solvants tels que les alcools ayant de 2 à 4 atomes de carbone, les glycols, les éthers de glycol, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les cétones telles que la méthyl éthyl cétone ou la méthyl isobutyl cétone, ou leurs mélanges à des températures comprises entre 80 et 150°C, éventuellement sous pression.

Les polymères polysiloxanes polyquaternaires obtenus après polymérisation ont un poids moléculaire compris entre 500 et 50.000.

Les polymères selon l'invention sont solubles ou dispersibles dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique et peuvent être utilisés de préférence à une concentration de 0,1 à 10% et plus avantageusement de 0,2 à 5%, seuls ou associés à des adjuvants cosmétiques, dans des compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux, des ongles ou de la peau.

Ces polymères présentent en solution aqueuse une bonne affinité pour les fibres kératiniques sur lesquelles ils forment un dépôt résistant au rinçage.

Lorsque les compositions cosmétiques renfermant les polymères selon l'invention sont appliquées sur les cheveux, elles facilitent le démêlage et la mise en forme de la chevelure tout en apportant de la douceur et de la brillance, et en laissant les cheveux peu électriques ce qui facilite également le coiffage. Par ailleurs les polymères selon l'invention sont peu agressifs vis-à-vis de la peau ou de la muqueuse oculaire.

L'invention a également pour objet des compositions cosmétiques contenant au moins un polymère polysiloxane polyquaternaire pour le traitement des cheveux, des ongles et de la peau et plus particulièrement pour les soins de la chevelure.

Les compositions cosmétiques peuvent être appliquées sur les cheveux comme prétraitements facilitant la fixation ultérieure de substances actives anioniques par exemple, comme post-traitements tels que des lotions, des lotions rincées, des gels coiffants ou constituer le traitement principal en tant que shampooing, mise en plis ou teinture.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être aqueuses, hydroalcooliques, à base de solvant et éventuellement contenir des huiles et peuvent se présenter sous la forme de solutions, de lotions, de crèmes, de dispersions, de gels ou d'aérosols.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir en plus du polymère constitué essentiellement de motifs répondant à la formule (I), tous les composants utilisés dans les compositions cosmétiques, notamment des agents de surface anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques ou non-ioniques, des synergistes de mousse, des stabilisants de mousse, des opacifiants, des séquestrants, des épaississants, des émulsionnants, des adoucissants, des agents de conservation, des dérivés protéiniques, des substances naturelles, des colorants, des parfums, des polymères anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques.

L'invention a également pour objet des compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux contenant au moins un polymère polysiloxane polyquaternaire de formule (I) et au moins un polymère anionique en présence éventuellement d'un

autre composé cationique et pouvant renfermer d'autres adjuvants habituellement utilisés en cosmétique.

Quand les compositions selon l'invention constituent des shampooings, elles se présentent sous forme de solutions aqueuses et comprennent, outre le polymère constitué de motifs de formule (I), au moins un détergent anionique, cationique, non-ionique ou amphotère.

Dans ces shampooings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 1 et 50% et de préférence entre 1 et 30% en poids par rapport au pois total de la composition, et le pH est généralement compris entre 3 et 9.

Les compositions sous forme de shampooings renferment en outre généralement divers adjuvants, notamment des parfums, des conservateurs, des épaississants, des stabilisateurs de mousse, des colorants. La proportion de ces adjuvants exprimée en % en poids du poids total de la composition est généralement de 0,5 à 10% pour les stabilisateurs de mousse, de 0,1 à 5% pour les épaississants, de 0,01 à 3% pour chacun des parfums, colorants et conservateurs.

Quand les compositions selon l'invention constituent des lotions elles se présentent sous forme de solutions aqueuses ou hydro-alcooliques renfermant un alcanol inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence l'éthanol ou l'isopropanol en une quantité de 5 à 70% et éventuellement d'autres polymères cosmétiques et/ou des agents de surface.

Les compositions selon l'invention peuvent également constituer des crèmes de traitement se présentant sous forme d'une émulsion contenant le polymère constitué de motifs de formule (I). Ces crèmes peuvent en outre renfermer des colorants, en particulier des colorants d'oxydation et/ou des colorants directs et constituer des crèmes pour teintures ou des crèmes de coloration.

Les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées dans une solution réductrice ou oxydante pour permanente en vue de friser les cheveux.

Les compositions cosmétiques selon l'invention ont un pH compris entre 3 et 12 et de préférence entre 3,5 et 8,5.

Lorsque les compositions sont conditionnées sous la forme d'aérosols elles renferment un gaz propulseur;

L'invention a également pour objet un procédé de traitement des cheveux, des ongles ou de la peau, essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux, sur les ongles ou sur la peau une composition telle que définie ci-dessus en quantité suffisante pour conditionner les cheveux, les ongles ou la peau.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs ci-après.

Exemples de préparation

Exemple 1

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 désignent CH_3, m = 3, p = 1, Y = Br, A = $(CH_2)_3$.

Dans un réacteur d'un litre, muni d'une agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 182,5g (1,93 mole) de diméthylchlorosilane et 1,4 g de charbon à 5% de platine.

A cette dispersion on ajoute, en 10 minutes et sous agitation, 242g (2,42 moles) d'acétate d'allyle, puis on chauffe le mélange réactionnel 20 heures à reflux. Le catalyseur est éliminé par filtration, puis le mélange est étêté sous une pression réduite de 50 mm Hg (6,66 kPa).

On distille ensuite sous une pression de 0,1 mm Hg (13,33 Pa) et à une température de 53-55°C, 233 g de diméthyl acétoxypropylchlorosilane.

194,5 g de produit ainsi obtenu sont dissous dans un litre d'éthanol à 96°. On refroidit dans un bain de glace, et on ajoute, en 20 minutes, 200 g de solution aqueuse à 40% de NaOH. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé au reflux pendant 1 heure. Les sels minéraux formés sont éliminés par filtration.

Après concentration partielle, on extrait à deux reprises avec 250 ml de chloroforme, puis on lave avec deux fois 100 ml d'eau. On sèche la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, et on élimine le solvant par évaporation.

On obtient ainsi 116 g de bis(hydroxy-3 propyl)-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane : composé A.

Dans un réacteur d'un litre, on introduit 200 g (0,7 mole) de PBr_3 et 65 ml de dichloréthane, et on refroidit le mélange dans un bain de glace. On ajoute ensuite, en 15 minutes, 200 g (0,8 mole) de composé A obtenu précédemment, en solution dans 200 ml de dichlorométhane.

Le mélange est maintenu encore une heure sous agitation dans un bain de glace et chauffé ensuite une heure à 50°C, puis abandonné au repos une nuit à température ambiante.

La solution est ensuite lavée avec 250 ml d'eau, puis deux fois avec 250 ml de solution saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, et le solvant est éliminé par évaporation.

Par distillation à 102°C sous une pression de 0,01 mmHg (1,33 Pa), on obtient 125 g de bis(bromopropyl)-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane (composé III_1).

Dans un réacteur de 250 cc on mélange 32,7 g (0,25 mole) de N,N'-tétraméthyl 1-3 propylène diamine et 37,5 g d'eau. A cette solution, chauffée à reflux, on ajoute en 30 minutes, 94 g (0,25 mole) du composé III_1 décrit ci-dessus. Le milieu réactionnel est chauffé ainsi pendant 13 heures.

On obtient ainsi une résine qui, à l'état anhydre, est peu colorée et molle. Elle est soluble dans l'eau. Sa viscosité intrinsèque mesurée dans l'eau à 25°C est de 0,044 dl/g.

Exemple 2

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 désignent CH_3, m = 3, p = 3, Y = Cl, A = $(CH_2)_3$.

Dans un autoclave d'un litre on introduit 93,7 g (0,7 mole) de tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane, 160 g (2,1 moles) de chlorure d'allyle fraîchement distillé et 0,47 g de catalyseur charbon-platine à 5% de platine.

Le mélange est chauffé 12 heures à 120°C. Le catalyseur est éliminé par filtration et l'excès de chlorure d'allyle est évaporé sous pression réduite. Le résidu est alors distillé sous 9 mmHg (1200 Pa).

On recueille ainsi, à 80-82°C, 47,3 g de chloro-1 chloropropyl-3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane.

46,3 g de composé ci-dessus sont coulés en 5 minutes dans 100 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium. On agite le mélange 40 minutes à 45°C, puis 40 minutes à température ambiante et encore 15 minutes à 45°C. On filtre le chlorure de sodium et on extrait le filtrat avec de l'éther.

Après séchage de la phase éthérée sur sulfate de sodium anhydre et élimination du solvant par évaporation, on distille le résidu sous une pression de 0,01 mm Hg (1,33 Pa). On re-

cueille à 113-116°C, 21 g de bis(chloropropyl)-1,7 octa-méthyl-1,1,3,3,5,5,7,7 tétrasiloxane.

15,8 g de composé bifonctionnel ainsi préparé (0,036 mole) sont solubilisés avec 4,75 g (0,036 mole) de N,N'-tétraméthyl 1,3 propylène diamine dans 40 ml de diméthyl formamide. Le mélange est chauffé pendant 20 heures à 125°C puis le polymère est précipité dans 100 ml d'éther.

On isole ainsi une résine molle, soluble dans l'eau, dont le titre en chlorure est de 3,87 meq/g.

Exemple 3

Préparation d'un mélange de composés de formule générale I dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 désignent CH_3, m = 1, p = 1, Y = Br, A = $(CH_2)_3$.

Le bis(bromométhyl)-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane est préparé par bromation du triméthylchlorosilane au moyen du tribromure de phosphore et le composé résultant subit une duplication par hydrolyse dans l'eau.

On solubilise 23,6g (0,074 mole) du composé ainsi préparé avec 9,6g (0,074 mole) de N,N'-tétraméthyl propylène diamine dans 100 ml de méthyl isobutyl cétone. On chauffe le mélange au reflux pendant 10 heures. Le polymère précipité est lavé à l'éther et séché.

On isole 25,7g d'une résine claire, très hygroscopique, soluble dans l'eau. Sa viscosité absolue à 5% dans l'eau à 25°C est de 0,96 cps.

Exemple 4

Préparation d'un mélange de composés de formule générale (I) dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 désignent CH_3, m = 3; p = 1; A = $(CH_2)_4$; Y = Br.

Dans un autoclave de 250 ml on mélange 42,5 g (0,5 mole) de diméthylallylamine et 33,5 g (0,25 mole) de tétraméthyldisiloxane ainsi que 0,34 g de charbon à 5% de platine. Le mélange est chauffé 5 heures à 120°C. Après filtration du catalyseur, on élimine les composés légers par distillation sous 50 mm de Hg (6,66 kPa). Le résidu est soumis à une distillation sous 0,01 mm de Hg (1,33 Pa) et on isole à 80-82°C, 40 g de 1,3-bis (3-diméthylamino propyl)tétraméthyldisiloxane.

Dans un réacteur muni d'une agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 10 g (0,033 mole) de 1,3-bis(3-diméthylamino propyl)tétraméthyl disiloxane et 4 ml d'eau. A cette solution, on ajoute rapidement 6,97 g de 1,4-dibromo butane puis on chauffe le mélange à 90-95°C pendant 1 heure 45. On obtient ainsi une solution de polymère dont le titre en bromure est de 3,1 meq/g.

EXEMPLE 5

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5 désignent CH_3, R_6 désigne $C_{12}H_{25}$,
Y = Br, A = $(CH_2)_6$; p = 6, m = 3.

A 500 ml d'eau saturée de chlorure de sodium, on ajoute entre 20 et 25°C un mélange de 129g (1 mole) de diméthyldichloro silane et de 77,9g (0,4 mole) de diméthyl acétoxypropylchloro-silane. Le mélange est agité 4 heures à cette température. Le chlorure de sodium est éliminé par filtration puis lavé avec 2 fois 50ml de dichlorométhane. Le filtrat est décanté et la phase aqueuse est lavée avec 2 fois 150ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies puis lavées avec 100 ml de solution saturée de bicarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Après élimination du solvant, on recueille 128,3g d'une huile incolore, soit un rendement de 96%.

Cette huile est dissoute dans 700 ml d'éthanol. A cette solution, on ajoute entre 20 et 25°C, 140g (1,4 mole) de solution aqueuse à 40% de NaOH puis on agite 1 heure à cette température. On ajoute alors 700 ml d'eau et on élimine la plus grande partie d'éthanol par évaporation sous vide. On neutralise le milieu par addition de 230 ml d'HCl 6 N. On extrait le milieu avec 3 fois 200 ml de chloroforme. On lave avec 100 ml d'eau et on sèche la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre.

Après évaporation à sec, on isole 100,4 g d'une huile incolore, soit un rendement de 90,3%.

La totalité de l'huile ci-dessus est dissoute dans 60 ml de dichlorométhane.

A cette solution, on ajoute en 1h30 mn et 5°C, 27 g de PBr_3 dissous dans 140 ml de dichlorométhane. On maintient l'agitation 1 heure à température ambiante puis on porte à reflux du solvant pendant 3 heures.

La phase organique est lavée avec 100 ml de solution saturée de bicarbonate de sodium puis avec trois fois 100 ml d'eau.

On la sèche sur sulfate de sodium, puis on élimine le solvant par distillation sous une pression de 800 Pa. On recueille ainsi 81 g d'une huile très légèrement teintée dont le titre en brome est de 2,45 meq/g (composé A).

A 7,7 g (0,016 mole) de bis(méthyllaurylamino) 1,6 hexane dissous dans 5 g de méthylcellosolve, on ajoute 13,2 g (0,016 mole) de composé A dissous dans 15 g de méthylcellosolve.

Le mélange est chauffé 6 heures à 105°C puis le solvant est éliminé sous pression réduite (800 Pa).

On recueille 20,1 g d'une huile visqueuse soluble dans l'éthanol à 95° et dont le titre en bromure est de 1,30 meq/g

Exemple 6

Préparation d'un mélange de composé de formule (I) dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, et R_5 désignent CH_3, $R_6 = C_8H_{17}$, Y = Br, $A = CH_2-CHOH-CH_2-$, p = 6, m = 3

A 5,5 g (0,016 mole) de 1,3-bis(méthyloctylamino) propane 2-ol dissous dans 5g de méthylcellosolve, on ajoute 13,2 g (0,016 mole) de composé A préparé suivant l'exemple 5, dissous dans 15 g de méthylcellosolve (éthylène glycol monométhyl éther).

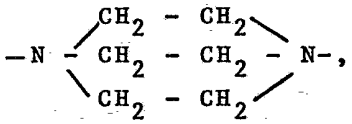
Le mélange est chauffé 10 heures à 105°C. Le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite de 800 Pa.

On isole ainsi 17,3 g d'une huilte très épaisse, soluble dans l'éthanol à 95° et dont le titre en bromure est de 1,35 meq/g.

Exemple 7

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R_1, R_2, R_3 et R_4 désignent CH_3, l'ensemble R_5, R_6, A

et les deux atomes d'azote désigne le radical triéthylène diamino de formule :



Y = Br, p = 6, m = 3

A 1,80 g(0,016 mole) de 2,2,2-diazabicyclo octane dissous dans 5 g de méthylcellosolve, on ajoute 13,2 g (0,016 mole) de composé A, préparé suivant l'exemple 5, dissous dans 15 g de méthylcellosolve. Le mélange est chauffé 6 heures à 105°C. Le solvant est éliminé par distillation sous 800 Pa On isole 13,1 g d'une pâte épaisse translucide, soluble dans l'éthanol à 95° et dont le titre en bromure est de 2,08 meq/g.

Exemple 8

Préparation d'un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5 désignent CH_3, R_6 et A forment avec les deux atomes d'azote un cycle pipérazinique, Y = Br, p =6, m= 3

A 1,82g (0,016 mole) de N,N'-diméthylpipérazine dissous dans 5 g de méthylcellosolve, on ajoute 13,2 g (0,016 mole) de composé A, préparé selon l'exemple 5, dissous dans 15 g de méthylcellosolve. Le mélange réactionnel est chauffé 15h à 105°C. On évapore le solvant sous pression réduite de 800 Pa. On isole 14,5 g d'une pâte épaisse, soluble dans l'alcool à 95° et dont le titre en bromure est de 1,78 meq/g.

Exemples d'application

Exemple A1

On prépare le shampooing suivant :

Composé préparé selon l'exemple 1, 1g M.A.

Alkyléther glucoside à 30% de matière active, vendu sous la dénomination "TRITON CG 110" par la Société SEPPIC 18g

Composé de formule

$CH_3(CH_2)_{11}CH_2(OCH_2CH_2)_6OCH_2$-COOH vendu sous la dénomination "Sandopan M acid" par SANDOZ 3g

NaOH q.s.p. pH 7,5

parfum, colorant, conservateur, quantités suffisantes

Eau qsp (quantité suffisante pour): 100g

(1) M.A. = matière active.

Exemple A2

On prépare l'après-shampooing suivant :

Composé préparé selon l'exemple 3 0,5g M.A

Mélange d'alcool cétyl-stéarylique et d'alcool cétyl-stéarylique oxyéthylèné à 15 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, vendu sous la dénomination "SINNOWAX A O" par la Société HENKEL : 2g

Alcool cétylique : 4g

Hydroxyméthylcellulose vendu sous la denomination "CELLOSIZE QP 4400 H" par la Société UNION CARBIDE 5g

HCl qsp pH 7

Parfum, conservateur, colorant en quantité suffisante

eau qsp 100g

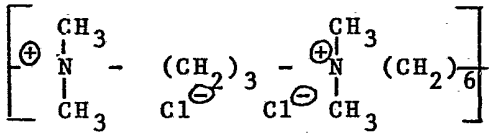
Exemple A3

On prépare une lotion à rincer ayant la composition suivante :

Composé préparé selon l'exemple 1 1g M.A.

Chlorure de distéaryldiméthylammonium 1g

Polymère cationique comportant des motifs

 0,3 g

préparé selon le brevet français 2 270 846

NaOH qsp pH 7,3

Parfum, colorant, conservateur en quantité suffisante

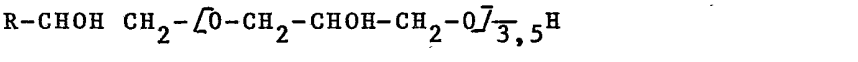
Eau qsp 100g.

Exemple A4

On prépare le shampooing non ionique ayant la composition suivante :

Composé de l'exemple 5 0,8 g

hydroxyalcoyléther de polyglycérol de formule :

 7 g

R représentant un mélange de radicaux alcoyle ayant 9 à 12 atomes de carbone.

Diéthanolamides d'acides gras de coprah	3 g
Eau q.s.p.	100 g

pH ajusté à 7,3

Exemple A_5

On prépare la lotion de mise en plis suivante =

Composé de l'exemple 6	0,5 g
Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (60/40)	2 g
Ethanol à 95°	15 g
Eau q.s.p.	100 g

pH ajusté à 7,4

Exemple A_6

On prépare un après shampooing suivant :

Composé de l'exemple 7	0,5 g
Composé de l'exemple 8	0,2 g
Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthylènés à 15 moles d'oxyde d'éthylène, vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Sté HENKEL	2 g
Alcool cétylique	4 g
Hydroxyméthylcellulose vendu sous la dénomination "Cellosize QP 4400H" par la Sté Union Carbide	5 g
Eau q.s.p.	100 g

ph ajusté à 7

Exemple A7

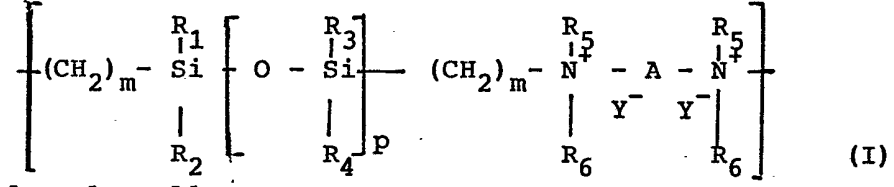
On prépare la lotion à rincer suivante :

Composé de l'exemple 8	1,2 g
Chlorure de diméthyl distéaryl ammonium	0,8 g
Copolymère de polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un poids moléculaire de 1 million vendu sous le nom de Gafquat 755 par la Sté Général Aniline	1 g
Ethanol à 95°	20 g
Eau q.s.p.	100 g

pH ajusté à 7,2.

REVENDICATIONS

1. Polymères polysiloxanes polyquaternaires constitués essentiellement de motifs de formule générale (I) :



(I)

dans laquelle :

A désigne un groupement α,ω-bis-alkylpolysiloxane ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs, pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène et/ou un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s);

R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_6 ou le radical phényle,

R_5 désigne le radical méthyle, éthyle ou hydroxyéthyle,

R_6 désigne un radical alkyle en C_1-C_{18} ou il désigne le radical bivalent $-CH_2-$ et dans ce cas les deux radicaux R_6 sont reliés entre eux et forment avec les deux atomes d'azote et A qui désigne le groupe $-CH_2-CH_2-$, un groupement bivalent pipérazino

ou bien les radicaux R_5 et R_6 désignent chacun $-CH_2-$ et forment avec les deux atomes d'azote et A qui désigne le groupement $-CH_2-CH_2-$, le radical bivalent triéthylène diamino, ou bien encore R_5 et R_6 sont reliés entre eux et forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle tel que pipéridino, morpholino ou pyrrolidino;

Y^- désigne un anion choisi dans le groupe formé par

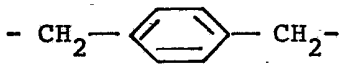
$Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $CH_3SO_3^{\ominus}$, $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$

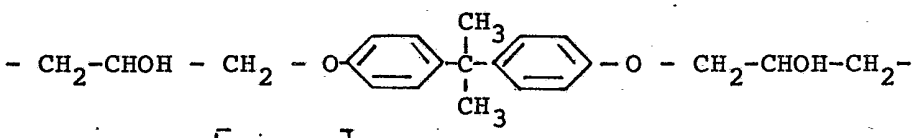
m désigne un nombre entier de 1 à 6, p désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 50.

2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que R_1, R_2, R_3, R_4 désignent CH_3; m désigne un nombre entier de 1 à 4; p désigne un nombre entier ou décimal de 1 à

10; A est choisi dans le groupe formé par :

- $(CH_2)_n$ où n désigne un nombre entier de 2 à 6,
- $CH_2-CH = CH - CH_2-$
- $CH_2 - C \equiv C - CH_2 -$
- $-CH(CH_3) - (CH_2)_2 -$
- $CH_2 - CHOH - CH_2 -$
- $CH_2 - CH\,OH - CH_2 - O - CH_2 - CHOH - CH_2 -$
- $-CH_2 - CH_2 - O-_x CH_2 - CH_2 -$ où x = 1 à 15,



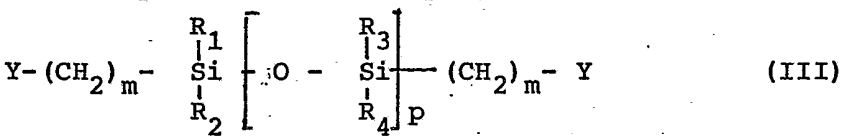




R_1, R_2, R_3, R_4, m et p ayant les significations indiquées dans la revendication 1.

3. Procédé de préparation d'un polymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que :

dans un premier stade on prépare un siloxane de formule :



(III)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, Y, p, m ont les significations indiquées dans la revendication 1 :

(1) par réaction d'un dialkyl, d'un diphényl ou d'un alkyl phényl chloro silane ou d'un mélange de ces composés avec un halogénure d'allyle en présence d'un catalyseur de platine ou d'acide chloroplatinique, on obtient un composé qui donne par hydrolyse et duplication le bishalogéno propyl tétra-alkyl et/ou phényl-1,1,3,3-disiloxane; ou bien

(2) par réaction d'un dialkyl et/ou phényl chloro-silane avec l'acétate d'allyle, en présence d'un catalyseur de platine ou d'acide chloro platinique, on obtient l'acétyloxy propyl

di-alkyl et/ou -phényl chloro-silane qui par hydrolyse et duplication donne le bis(hydroxy-3 propyl)-1,3-tétra-alkyl et/ou-phényl-1,1,3,3 disiloxane lequel par halogénation donne le bis(halogénopropyl)-1,3 tétra-alkyl et/ou -phényl-1,1,3,3 disiloxane, ou bien

(3) par réaction d'un composé (a) qui peut être un dialkyl-dichlorosilane ou un diphényl dichlorosilane ou un alkylphényl dichloro silane ou un mélange de ces composés, avec un composé (b) choisi dans le groupe formé par :

(b1) un dialkyl halogénoalkyl halogéno silane,

(b2) un dialkyl acétyloxyalkyl halogéno silane,

(b3) un dialkyl acétyloxyalkyl acétyloxy silane,

(b4) un tétra-alkyl acétyloxyalkyl acétyloxy disiloxane,

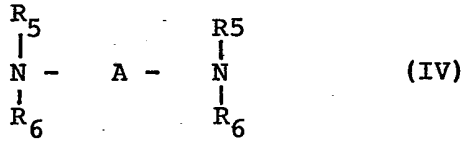
(b5) un dialkyl halogénoalkyl méthoxy ou éthoxy silane,

(b6) un dialkyl acétyloxyalkyl méthoxy ou éthoxy silane,

(b7) un tétra-alkyl halogénoalkyl méthoxy ou éthoxy disiloxane;

(b8) un tétra-alkyl acétyloxyalkyl méthoxy ou éthoxy disiloxane.

dans un second stade on fait réagir le composé de formule (III) préparé au premier stade avec une diamine bis tertiaire de formule (IV)



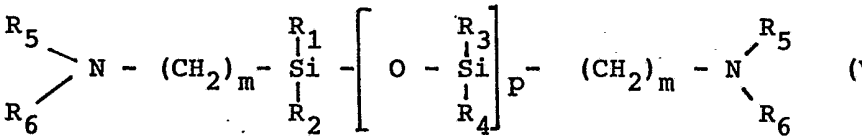
(IV)

où R_5, R_6 et A ont les significations indiquées dans la revendication 1, par chauffage dans un solvant à une température de 80 à 150°C.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le composé de formule (IV) est une amine symétrique choisie dans le groupe formé par la N,N'-tétraméthyl éthylène diamine, la N,N'tétraméthylpropylène diamine, la N,N'tétraméthylbutylène diamine, la N,N'-tétraméthyl hexaméthylène diamine, les N,N'diméthyl N,N'-dialkyl (C_1-C_{18}) alkylène (C_2-C_6) diamines, la tétraméthyl diamino-1,4 butène-2, la tétraméthyl diamino-1,4 butyne-2, la dihydroxyéthyl pipéra-

zine, les bisméthyl alkyl (C_1-C_{18}) amino-1,3 propanol-2, les bis-méthyl- ou éthyl hydroxyéthyl amino-1,3 propanol-2, le bis-morpholino-1,3 propanol-2.

5. Procédé de préparation d'un polymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir une diamine bis-tertiaire de formule (V) :



(V)

avec un dérivé bis-halogéné, bis-mésylé ou bis-tosylé de formule (VI) : Y - A - Y (VI)

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, m, p, Y et A ayant les significations indiquées dans la revendication 1, par chauffage dans l'eau ou dans des solvants tels que les alcools inférieurs, les glycols, les éthers de glycol, les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, les cétones ou leurs mélanges, à des températures comprises entre 80 et 150°C éventuellement sous pression.

6. Composition cosmétique pour le traitement des cheveux, des ongles ou de la peau, caractérisée par le fait qu'elle contient une quantité efficace d'au moins un polymère selon la revendication 1.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle forme un shampooing et qu'elle renferme également au moins un agent de surface choisi parmi les agents de surface anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères zwitterioniques et peut également renfermer des adjuvants cosmétiques.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle forme une composition tinctoriale et qu'elle renferme un ou plusieurs colorants et peut également renfermer des adjuvants cosmétiques.

9. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle renferme également au moins un autre polymère choisi parmi les polymères anioniques et peut également renfermer d'autres adjuvants cosmétiques.

10. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un adjuvant choisi dans le groupe formé par des agents de surface anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques et non-ioniques, des synergistes de mousse, des stabilisants de mousse, des opacifiants, des séquestrants, des épaississants, des émulsionnants, des adoucissants, des agents de conservation, des dérivés protéiniques, des substances naturelles, de colorants, des parfums, des polymères anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques.

11. Procédé de traitement des cheveux, des ongles ou de la peau, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux, les ongles ou la peau une composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 10 en quantité suffisante pour conditionner les cheveux, les ongles ou la peau.