

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 28.03.02.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.10.03 Bulletin 03/40.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

72 Inventeur(s) : MAUBRU MIREILLE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

54 COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT UN AGENT TENSIOACTIF CATIONIQUE, UN POLYMERE CATIONIQUE ET UN COPOLYMERE ACRYLIQUE SEQUENCE, RAMIFIE, AMPHIPHILE ET PROCEDE DE TRAITEMENT.

57 La présente invention a par conséquent pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

- . au moins un polymère amphiphile choisi parmi les copolymères à blocs, ramifiés, comprenant
 - (a) des motifs non ioniques dérivés d'au moins un monomère choisi parmi les (méth) acrylates d'alkyle en C₁₋₂₀, les N-mono-(alkyle en C₂₋₁₂)-(méth) acrylamides et les N, N-di-(alkyle en C₂₋₁₂)-(méth) acrylamide,
 - (b) des motifs anioniques dérivés d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, et
 - (c) des motifs polyfonctionnels dérivés d'au moins un monomère comportant au moins deux groupes fonctionnels insaturés polymérisables, et ayant de préférence une structure constituée de blocs hydrophobes sur lesquels sont fixés, par l'intermédiaire des motifs polyfonctionnels (c), plusieurs blocs plus hydrophiles,
- . au moins un polymère cationique, et
- . au moins 3 % en poids, rapporté au poids total de la composition, d'au moins un agent tensioactif anionique, ainsi qu'un procédé de traitement des matières kératini-

ques utilisant une telle composition.



Composition cosmétique contenant au moins un agent tensioactif anionique, au moins un polymère cationique et au moins un copolymère acrylique séquencé, ramifié, amphiphile et procédé de traitement capillaire utilisant une telle composition

5

La présente invention concerne une composition cosmétique contenant à la fois un agent tensioactif anionique, un polymère choisi dans un groupe particulier de polymères acryliques, à blocs, ramifiés, amphiphiles, et un agent de conditionnement choisi parmi les polymères cationiques, ainsi qu'un
10 procédé de traitement capillaire utilisant une telle composition.

15

Bien que l'on connaisse dans le domaine du coiffage un très grand nombre de polymères fixants, la plupart d'entre eux présentent un pouvoir fixant limité lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions capillaires rincées
telles que des shampooings ou après-shampooings.

20

On a découvert récemment les propriétés de coiffage très intéressantes d'un groupe de copolymères acryliques séquencés (ou à blocs), ramifiés, amphiphiles qui présentent une structure particulière dans laquelle des blocs de monomères acryliques relativement hydrophiles sont fixés sur un bloc de monomères acryliques relativement plus hydrophobe que les blocs qu'il porte. Ces nouveaux copolymères séquencés, ramifiés, amphiphiles sont décrits dans les demandes internationales WO 00/40628 et WO 01/96429.

25

Ces documents décrivent non seulement la structure de ces nouveaux polymères mais également un procédé de préparation de ceux-ci ainsi que leur utilisation dans le domaine du coiffage sous forme de compositions de coiffage non rincées, telles que des laques et des mousses coiffantes sous forme de compositions aérosols contenant des solvants organiques et des agents propulseurs.

30

35

La demanderesse a découvert que les copolymères acryliques, séquencés, ramifiés, amphiphiles divulgués dans les demandes internationales citées ci-dessus, pouvaient également être utilisés dans des compositions rincées lorsqu'on les associait à au moins un polymère cationique et à un tensioactif anionique.

En effet, l'introduction, dans une base tensioactive anionique, de l'association d'au moins un polymère cationique et d'au moins un copolymère acrylique anionique, séquencé, ramifié tel que décrit ci-après, donne des shampooings qui présentent d'excellentes propriétés coiffantes et qui confèrent aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en ce qui concerne le lissage et la brillance.

Les bons résultats obtenus avec l'association de polymères de la présente invention n'étaient nullement prévisibles car l'utilisation de polymères cationiques en association avec des polymères anioniques dans une base tensioactive pour apporter un effet coiffant n'a jusqu'ici pas permis l'obtention de propriétés cosmétiques satisfaisantes, notamment en ce qui concerne le lissage et la brillance des cheveux.

Les compositions de l'invention peuvent également être utilisées sur la peau. Elles permettent alors d'obtenir de très bonnes propriétés conditionnantes.

La présente invention a par conséquent pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

• au moins un polymère amphiphile choisi parmi les copolymères à blocs, ramifiés, comprenant

(a) des motifs non ioniques dérivés d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C_{1-20} , les N-mono-(alkyle en C_{2-12})-(méth)acrylamides et les N,N-di-(alkyle en C_{2-12})-(méth)acrylamide,

(b) des motifs anioniques dérivés d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, et

(c) des motifs polyfonctionnels dérivés d'au moins un monomère comportant au moins deux groupes fonctionnels insaturés polymérisables,

et ayant de préférence une structure constituée de blocs hydrophobes sur lesquels sont fixés, par l'intermédiaire des motifs polyfonctionnels (c), plusieurs blocs plus hydrophiles,

- au moins un polymère cationique, et
- au moins 3 % en poids, rapporté au poids total de la composition, d'au moins un agent tensioactif anionique.

5 L'invention a également pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques consistant à appliquer sur lesdites matières une composition telle que décrite ci-dessus et à procéder, après un éventuel temps de pose, au rinçage des matières kératiniques.

10 Le temps de pose de la composition peut être compris entre 0 seconde et 30 minutes.

15 Les copolymères acryliques ramifiés utilisés dans la présente invention ainsi que leur préparation sont décrits dans les demandes internationales WO 00/40628 et WO 01/96429 dont le contenu fait partie de la présente invention.

20 Ces copolymères acryliques ont une structure macromoléculaire particulière dans laquelle des séquences relativement hydrophiles, comprenant des monomères anioniques, sont fixées par l'intermédiaire de motifs polyfonctionnels (par exemple des motifs comportant au moins deux doubles liaisons carbone-carbone polymérisables) sur des blocs relativement plus hydrophobes.

25 Ces copolymères sont obtenus par un procédé de polymérisation en deux étapes : dans une première étape, on fait polymériser des monomères ou un mélange de monomères, relativement hydrophobes, en présence d'un comonomère polyfonctionnel comportant au moins deux fonctions polymérisables ayant différentes réactivités. Dans cette première étape, les monomères hydrophobes polymérisent en réagissant avec la fonction la plus réactive du comonomère polyfonctionnel de manière à former une chaîne copolymère portant un certain nombre de groupes polymérisables
30 correspondant aux groupes moins réactifs des comonomères polyfonctionnels. Dans une deuxième étape, on fait réagir le copolymère à groupes polymérisables, obtenu dans la première étape, avec des monomères ou un mélange de monomères plus hydrophiles dont une certaine fraction porte des groupes acide carboxylique. Ces monomères plus hydrophiles polymérisent en

réagissant avec les groupes polymérisables du copolymère hydrophobe de manière à former des blocs plus hydrophiles, fixés sous forme de ramifications sur ce premier copolymère.

5 Comme il est expliqué dans les demandes WO 00/40628 et WO 01/96429, les séquences formant ces copolymères acryliques ramifiés ne diffèrent pas seulement par leur caractère plus ou moins hydrophobe, mais également par leur température de transition vitreuse. En effet, les séquences plus hydrophiles sont des séquences dites "dures" (*hard*) car elles ont une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante
10 (20 °C), alors que les séquences plus hydrophobes sont des séquences dites "souples" (*soft*) car elles ont une température de transition vitreuse bien au-dessous de la température ambiante.

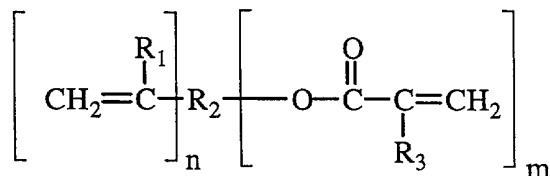
Le caractère séquencé des copolymères acryliques utilisés dans la présente invention se manifeste par conséquent par l'existence d'au moins deux
15 températures de transition vitreuse (Tg), au moins une étant supérieure et au moins une autre inférieure à la température ambiante (20 °C).

Les blocs les plus hydrophobes des copolymères acryliques séquencés ont de préférence une masse moléculaire moyenne en poids de 10 000 à
20 100 000, et les blocs les plus hydrophiles une masse moléculaire moyenne en poids de 1000 à 100 000.

Chacun des monomères formant les motifs polyfonctionnels (c) porte de préférence au moins deux groupes fonctionnels polymérisables qui ont une réactivité différente l'une de l'autre. Cette différence de réactivité permet de ne
25 polymériser, dans un premier temps, que les fonctions les plus réactives et de préserver les groupes fonctionnels moins réactives qui serviront, dans un deuxième temps, à la fixation des séquences plus hydrophiles.

On peut citer à titre d'exemples de tels groupes fonctionnels polymérisables les groupes vinyle, allyle, acryloyle et méthacryloyle, ces deux
30 derniers ayant une réactivité considérablement plus importante que les premiers.

Des motifs polyfonctionnels (c) préférés sont ceux dérivés d'un monomère correspondant à la formule suivante



5 dans laquelle

n et m sont compris entre 1 et 4,

la somme de m + n est supérieure ou égale à 2,

R₁ et R₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₂₂, de préférence en C₁₋₃,

10 R₂ représente un groupe alkylène en C₁₋₂₂, cycloalkylène en C₃₋₆, arylène en C₆₋₁₈, alkylarylène en C₇₋₂₄, un groupe $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p$ où p est compris entre 1 et 50, un groupe $-(\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_p$ où p est compris entre 1 et 50, ou un groupe amido, ester, polyamido, ou polyester.

15 Parmi ces monomères (c), on préfère tout particulièrement le méthacrylate d'allyle, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate de vinyle, l'acrylate de vinyle, le vinylacrylamide, le vinylméthacrylamide, l'allylméthacrylamide, l'allylacrylamide et des mélanges de ceux-ci, et en particulier le méthacrylate d'allyle.

20 Parmi les polymères décrits ci-dessus, on préfère en particulier ceux qui sont essentiellement constitués de motifs (a), (b) et (c) tels que décrits ci-dessus.

25 Les proportions des différents motifs (a), (b) et (c) dans le copolymère acrylique séquencé sont de préférence les suivantes :

(a) motifs anioniques : de 5 à 95 %, en particulier de 5 à 50 % en moles,

(b) motifs non ioniques : de 5 à 70 %, en particulier de 10 à 70 % en moles,

(c) motifs polyfonctionnels : de 0,005 à 2 %, en particulier de 0,1 à 1,5 % en moles.

30 Parmi les polymères décrits dans ces documents, on préfère un groupe de copolymères anioniques, constitués essentiellement

- (a) de motifs non ioniques dérivés d'acrylate de butyle,
- (b) de motifs anioniques dérivés d'acide méthacrylique et d'acide acrylique, et
- (c) de motifs bifonctionnels dérivés de méthacrylate d'allyle,

5 et, à l'intérieur de ce groupe, en particulier les copolymères constitués de 27,5 % à 30,5 % en moles d'acrylate de butyle, de 26 % à 36 % en moles d'acide acrylique, de 33,3 % à 45,3 % en moles d'acide méthacrylique et de 0,48 % à 0,92 % en moles de méthacrylate d'allyle.

10 Un tel copolymère préféré est proposé sous la dénomination FIXATE® G100 par la société NOVEON.

15 Les compositions de la présente invention contiennent de préférence de 0,01 à 10 % en poids, et en particulier de 0,1 à 5 % en poids, rapporté au poids total de la composition, de copolymères acrylique séquencé ramifiés.

Les compositions selon l'invention comprennent, en plus d'au moins un copolymère acrylique séquencé ramifié tel que décrit ci-dessus, un ou plusieurs polymères cationiques.

20 Par polymère cationique, on entend tout polymère contenant des groupes cationiques et/ou des groupes ionisables en groupes cationiques.

Ces polymères cationiques sont choisis parmi tous ceux déjà connus en tant que tels pour leur capacité d'améliorer les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes. On peut citer notamment
25 ceux décrits dans les demandes de brevet EP 0 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596 et FR 2 519 863.

30 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires qui font partie de la chaîne macromoléculaire principale, ou bien sont portés par des groupes latéraux directement reliés à celle-ci.

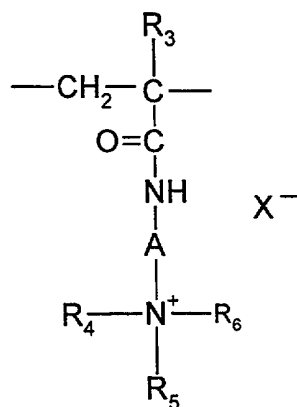
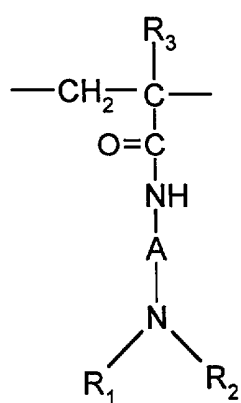
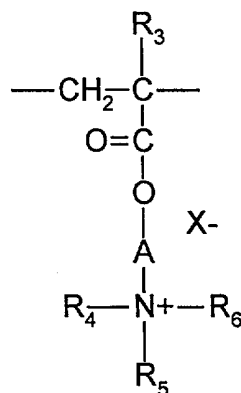
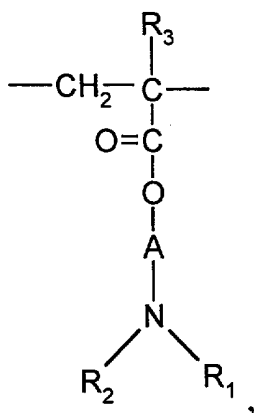
Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Il s'agit de produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire, que l'on peut utiliser dans les compositions de la présente invention, sont ceux décrits dans les brevets FR 2 505 348 et FR 2 542 997.

5 Parmi ces polymères, on peut citer en particulier :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:

10



15

dans lesquelles:

R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un groupe CH₃ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

5 R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe benzyle, et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

 R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence un
10 groupe méthyle ou éthyle;

 X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure comme le chlorure ou le bromure.

 Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères choisis dans la famille des
15 acrylamides, méthacrylamides, diacétone-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par des groupes alkyle inférieur en C₁₋₄, des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou de leurs esters, de vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

20 Parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer en particulier :

 - les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylamino-éthyle quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC[®] par la société HERCULES,

25 - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINAQUAT[®] P 100 par la société CIBA GEIGY,

 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN[®] par la société
30 HERCULES,

 - les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination GAFQUAT[®] par la société ISP comme, par exemple,

GAFQUAT[®] 734 ou GAFQUAT[®] 755, ou bien les produits dénommés COPOLYMER 845, 958 et 937. Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets FR 2 077 143 et FR 2 393 573,

5 - les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX[®] VC 713 par la société ISP,

- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl-diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE[®] CC 10 par ISP, et

10 - les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé, tels que le produit vendu sous la dénomination GAFQUAT[®] HS 100 par la société ISP.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet FR 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés cationiques de la cellulose tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl-triméthylammonium, de diméthylallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination Celquat[®] L 200 et Celquat[®] H 100 par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307, tels que les gommes de guar

contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise, par exemple, des gommes de guar modifiées par un sel, par exemple le chlorure, de 2,3-époxypropyltriméthylammonium.

5 De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR[®] C13 S, JAGUAR[®] C 15, JAGUAR[®] C 17 ou JAGUAR[®] C162 par la société MEYHALL.

10 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de groupes divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets FR 2 162 025 et FR 2 280 361.

15 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau, préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure
20 d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé, l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du
25 polyaminoamide. Ces polyaminoamides peuvent être alkylés ou, s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets FR 2 252 840 et FR 2 368 508.

30 (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes-polyamines avec des acides polycarboxyliques, suivie d'une alkylation par des agents bifonctionnels. On peut citer, par exemple, les polymères acide adipique/diakylaminohydroxyalkyl-dialkylènetriamine dans lesquels le groupe alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de

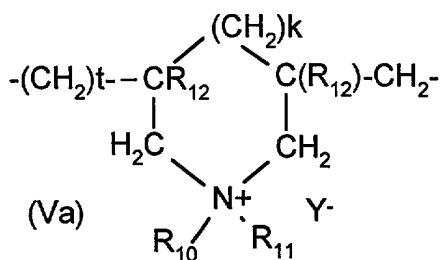
préférence un groupe méthyle, éthyle ou propyle, et le groupe alkylène comporte de 1 à 4 atomes de carbone, et désigne de préférence le groupe éthylène. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet FR 1 583 363.

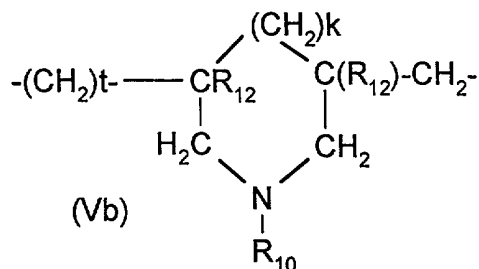
5 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl-diéthylène-triamine vendus sous la dénomination Cartaretine[®] F, F4 ou F8 par la société Sandoz.

10 (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène-polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire de la polyalkylène-polyamine à l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8:1 et 1,4:1. Le polyaminoamide résultant de cette réaction est ensuite amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5:1 et 1,8:1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets US 3 227 615 et US 2 961 347.

20 Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination Hercosett[®] 57 par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de PD 170 ou Delsette[®] 101 par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl-diéthylène-triamine.

25 (9) Les cyclopolymères d'alkyldiallylamine ou de dialkyldiallylammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant, comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant aux formules (Va) ou (Vb) :





dans lesquelles

5 k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;

R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

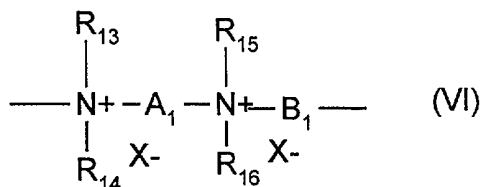
R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle
 ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle en C₁₋₅, un
 groupement amidoalkyle inférieur en C₁₋₄, ou bien R₁₀ et R₁₁ peuvent
 10 désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des
 groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ;

Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate,
 bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

15 Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet FR 2 080 759 et
 dans son certificat d'addition 2 190 406.

20 Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus
 particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallyl-ammonium
 vendu sous la dénomination MERQUAT[®] 100 par la société CALGON (et ses
 homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les
 copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide
 commercialisés sous la dénomination MERQUAT[®] 550.

25 (10) Les polymères de diammonium quaternaire contenant des motifs
 récurrents répondant à la formule (VI) :



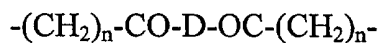
dans laquelle :

R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent des groupes aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des groupes hydroxyalkyle aliphatiques inférieurs, ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, ensemble ou séparément, forment avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ représentent un groupe alkyle en C₁₋₆, linéaire ou ramifié, substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R₁₇-D ou -CO-NH-R₁₇-D où R₁₇ est un groupe alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

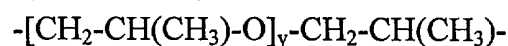
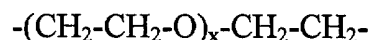
X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A₁, R₁₃ et R₁₅ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre, si A₁ désigne un groupe alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement :



dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule -O-Z-O-, où Z désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

5 c) un reste de diamine bis-primaire de formule -NH-Y-NH-, où Y désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le groupe divalent -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;

d) un groupement uréylène de formule -NH-CO-NH- .

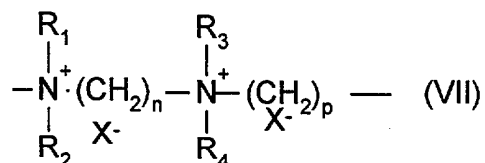
De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

10 Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets FR 2 320 330, FR 2 270 846, FR 2 316 271, FR 2 336 434 et FR 2 413 907 et les brevets US 2 273 780, US 2 375 853, US 2 388 614, US 2 454 547, 15 US 3 206 462, US 2 261 002, US 2 271 378, US 3 874 870, US 4 001 432, US 3 929 990, US 3 966 904, US 4 005 193, US 4 025 617, US 4 025 627, US 4 025 653, US 4 026 945 et US 4 027 020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :

20



25

dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent un groupe alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Un composé de formule (VII) particulièrement préféré est celui pour lequel R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un groupe méthyle et n=3, p=6 et X=Cl, dénommé chlorure d'hexadiméthrine (CTFA).

30

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire, constitués de motifs de formule (VIII) :

(14) Les polymères réticulés ou non réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁₋₄) trialkyl(C₁₋₄)ammonium, tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homopolymérisation ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène-bisacrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de SALCARE[®] SC 92 par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de SALCARE[®] SC 95 et SALCARE[®] SC 96 par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés cationiques de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans les compositions cosmétiques de la présente invention, on préfère les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, tels que les produits vendus sous la dénomination JR 400 par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, en particulier les homopolymères ou copolymères de chlorure de diméthylallylammonium, vendus sous les dénominations MERQUAT[®] 100, MERQUAT[®] 550 et MERQUAT[®] S par la société CALGON, les polysaccharides cationiques tels que les gommes de guar modifiées par un sel

de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium, les copolymères quaternisés de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polycondensats de polyammonium quaternaire comportant de préférence les motifs récurrents de formules (VI) et (VIII) telles qu'indiquées ci-dessus, et leurs mélanges.

5 Encore plus préférentiellement, on utilisera les copolymères quaternisés de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

10 La concentration des copolymères cationiques dans les compositions de la présente invention est de préférence comprise entre 0,001 % et 10 % en poids, plus préférentiellement entre 0,05 et 5 % en poids et en particulier entre 0,05 et 1 % en poids, rapportée au poids total de la composition.

15 Comme agents tensioactifs anioniques utilisables dans la présente invention, on peut notamment mentionner les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, par exemple, de magnésium, des types suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycérade-sulfates ; les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les α -oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates et les acylglutamates, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle.

20 On peut également utiliser les monoesters d'alkyle en C₆₋₂₄ et d'acides polyglycoside-dicarboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone.

30 Un autre groupe d'agents tensioactifs utilisables dans les compositions de la présente invention est celui des acyl-lactylates dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.

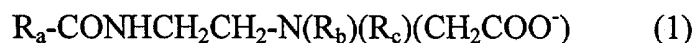
En outre, on peut encore citer les acides alkyl-D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl(C₆₋₂₄)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆₋₂₄)aryl(C₆₋₂₄)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆₋₂₄)amidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

On utilise de préférence les alkylsulfates, les alkyléthersulfates et les alkyléthercarboxylates, et leurs mélanges, en particulier sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium, d'amine ou d'aminoalcool.

On peut éventuellement introduire dans les compositions de l'invention un ou plusieurs agents tensioactifs amphotères ou non ioniques.

Les agents tensioactifs amphotères, utilisables dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl(C₈₋₂₀)bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C₈₋₂₀)amidoalkyl(C₆₋₈)-bétaïnes ou les alkyl(C₈₋₂₀)amidoalkyl(C₆₋₈)sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination MIRANOL[®], tels que décrits dans les brevets US 2 528 378 et US 2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3^{ème} édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxy-glycinate et Amphocarboxypropionate de structures respectives (1) et (2) :



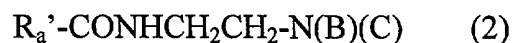
dans laquelle :

R_a représente un groupe alkyle dérivé d'un acide R_a-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et

R_c représente un groupe carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$,

C représente $-(\text{CH}_2)_z-\text{Y}'$, avec $z = 1$ ou 2 ,

X' représente le groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ ou un atome d'hydrogène,

5 Y' représente $-\text{COOH}$ ou le groupe $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{SO}_3\text{H}$,

R_a' représente un groupe alkyle d'un acide R_a'-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C₁₇ et sa forme iso, un groupe en C₁₇ insaturé.

10 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5^{ème} édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

15 A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé par la société RHODIA sous la dénomination commerciale MIRANOL[®] C2M concentré.

20 Parmi les tensioactifs amphotères, on utilise de préférence les (alkyle en C₈₋₂₀)-bétaïnes, les (alkyle en C₈₋₂₀)-amido(alkyle en C₆₋₈)bétaïnes, les alkylamphodiacétates et leurs mélanges.

25 Les tensioactifs non-ioniques utilisables dans les compositions de la présente invention sont des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ils sont choisis notamment parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C₁₋₂₀)phénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller 30 notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30.

On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ;

les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolis comportant en moyenne de 1 à 5 groupements glycérol et en particulier de 1,5 à 4, les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de 2 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les (alkyle en C₆₋₂₄)polyglycosides, les dérivés de N-(alkyle en C₆₋₂₄)glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'(alkyle en C₁₀₋₁₄)amines ou les oxydes de N-(acyle en C₁₀₋₁₄)-aminopropylmorpholine.

5
10 Parmi les tensioactifs non-ioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les (alkyle en C₆₋₂₄)polyglycosides.

Comme indiqué ci-dessus, la quantité d'agents tensioactifs anioniques est au moins égale à 3 % en poids, rapportée au poids total de la composition cosmétique. Elle est de préférence comprise entre 5 % et 35 % en poids et, mieux encore, entre 8 % et 25 % en poids.

15
20 La quantité totale d'agents tensioactifs amphotères et/ou non ioniques, lorsqu'ils sont présents, est de préférence comprise entre 0,5 et 30 %, et en particulier entre 1 et 20 % rapportée au poids total de la composition.

Le milieu aqueux cosmétiquement acceptable peut être constitué uniquement d'eau ou d'un mélange d'eau et d'un ou de plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que les alcools inférieurs en C₁-C₄, en particulier l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol et le n-butanol, les alkylèneglycols comme le propylèneglycol, les éthers de polyol, les alcanes en C₅-C₁₀, l'acétone, la méthyléthylcétone, les acétates d'alkyle en C₁-C₄ comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétate de butyle, le diméthoxyéthane et le diéthoxyéthane.

25
30 Le pH des compositions de la présente invention est de préférence compris entre 3 et 8, et en particulier entre 4 et 7.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des additifs de formulation tels que des épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwitterioniques, non ioniques ou ca-

tioniques, associatifs ou non, des épaississants non polymériques comme des acides ou des électrolytes, des agents nacrants, des agents opacifiants, des parfums, des huiles minérales, végétales et/ou synthétiques, des esters d'acides gras, des silicones volatiles ou non volatiles, organomodifiées ou non, des colorants, des agents conservateurs ou des agents de stabilisation du pH.

5

L'homme de métier veillera à choisir les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés intéressantes des compositions de la présente invention.

10

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention en une quantité totale allant de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15

Les compositions de la présente invention peuvent être des solutions homogènes, des suspensions, des émulsions eau-dans-huile (E/H), des émulsions huile-dans-eau (H/E) ou des émulsions multiples, toutes ayant une consistance fluide, plus ou moins épaissie, ou bien gélifiée.

20

De préférence, les compositions de la présente invention sont conditionnées en l'absence d'agent propulseurs.

25

Les compositions de l'invention peuvent se présenter sous forme de shampooings, de produits pour le bain ou pour la douche, ou de produit démaquillant. La composition de l'invention est de préférence un shampooing.

L'exemple suivant illustre la présente invention.

ExempleShampooing

5

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Lauryléthersulfate de sodium (C ₁₂ /C ₁₄ à 70/30) à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène | 10,5 g (m.a.) ^{a)} |
| Alkyl(C ₈ /16)polyglycoside (PLANTAREN [®] 2000, de COGNIS) | 4,0 g (m.a) |
| Alcool laurylique oxyéthyléné (2,5 motifs OE) | 1,0 g |
| 10 Copolymère de vinylpyrrolidone et de chlorure de méthylvinylimidazolium (5/95) en solution aqueuse à 40 % (LUVIQUAT [®] FC 905 (BASF)) | 0,1 g (m.a.) |
| Copolymère à blocs, ramifié, amphiphile d'acrylate de butyle, d'acide acrylique, d'acide méthacrylique et de méthacrylate 15 d'allyle en solution aqueuse à 27 % en poids (Fixate [®] G100 (société NOVEON)) | 0,2 g (m.a.) |
| Poly(acide acrylique) réticulé | 0,2 g |
| Distéaryléther | 1,5 g |
| Mélange d'alcools gras à 76 % d'alcool béhénylique 20 (NAFOL [®] 1822 C (société CONDEA)) | 1,5 g |
| Acide citrique | q.s.p. pH 5 |
| Chlorure de sodium | 1,5 g |
| Parfum, conservateurs | q.s. |
| Eau déminéralisée | q.s.p. 100 g |

25

^{a)} m.a. = matière active

Ce shampooing présente de bonnes propriétés coiffantes (gonflant, tenue) et cosmétiques, notamment en ce qui concerne le lissage et la brillance.

30

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,
- 5 • au moins un polymère amphiphile choisi parmi les copolymères à blocs, ramifiés, comprenant
- (a) des motifs non ioniques dérivés d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C_{1-20} , les N-mono-(alkyle en C_{2-12})-(méth)acrylamides et les N,N-di-(alkyle en C_{2-12})-(méth)acrylamide,
- 10 (b) des motifs anioniques dérivés d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, et
- (c) des motifs polyfonctionnels dérivés d'au moins un monomère comportant au moins deux groupes fonctionnels insaturés polymérisables,
- 15 et ayant de préférence une structure constituée de blocs hydrophobes sur lesquels sont fixés, par l'intermédiaire des motifs polyfonctionnels (c), plusieurs blocs plus hydrophiles,
- au moins un polymère cationique, et
- 20 • au moins 3 % en poids, rapporté au poids total de la composition, d'au moins un agent tensioactif anionique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile présente au moins deux températures de transition vitreuse (T_g) dont au moins une est supérieure à la température ambiante ($20\text{ }^\circ\text{C}$) et l'autre est inférieure à la température ambiante.
- 25 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile est un copolymère anionique constitué essentiellement
- (a) de motifs non ioniques dérivés d'acrylate de butyle,
- 30 (b) de motifs anioniques dérivés d'acide méthacrylique et d'acide acrylique, et
- (c) de motifs polyfonctionnels dérivés de méthacrylate d'allyle.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile est constitué essentiellement

- (a) de 27,5 % à 30,5 % en moles d'acrylate de butyle,
- (b) de 26 % à 36 % en moles d'acide acrylique et de 33,3 % à 45,3 % en moles d'acide méthacrylique, et
- (c) de 0,48 à 0,92 % en moles de méthacrylate d'allyle.

5

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration du polymère amphiphile est comprise entre 0,01 % et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids, rapportée au poids total de la composition.

10

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, les cyclopolymères cationiques à base de chlorure de diméthylallylammonium, les polysaccharides cationiques tels que les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium, les polymères quaternisés de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et les polycondensats de polyammonium quaternaire.

15

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques sont présents en une quantité comprise entre 0,001 % et 10 % en poids, de préférence entre 0,05 et 5 % en poids et en particulier entre 0,05 et 1 % en poids, rapportée au poids total de la composition.

20

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs anioniques sont choisis parmi les alkylsulfates, les alkyléthersulfates et les alkyléthercarboxylates, et leurs mélanges, en particulier sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium, d'amine ou d'aminoalcool.

25

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration d'agents tensioactifs anioniques est comprise entre 5 et 35 % en poids, de préférence entre 8 et 25 % en poids, rapportée au poids total de la composition.

30

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent

tensioactif choisi parmi les agents tensioactifs non-ioniques et les agents tensioactifs amphotères.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent tensioactif non-ionique est un (alkyle en C₆₋₂₄)-polyglycoside.

5 12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent tensioactif amphotère est choisi parmi les (alkyle en C₈₋₂₀)-bétaïnes, les (alkyle en C₈₋₂₀)-amido(alkyle en C₆₋₈)bétaïnes, les alkylamphodiacétates et leurs mélanges

10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un additif de formulation choisi parmi les épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwitterioniques, non ioniques ou cationiques, associatifs ou non, les épaississants non-polymériques comme des acides ou des électrolytes, les agents nacrants, les agents opacifiants, les parfums, les huiles minérales, végétales et/ou synthétiques, les esters d'acides gras, les silicones volatiles ou non volatiles, organomodifiées ou non, les colorants, les agents conservateurs ou les agents de stabilisation du pH.

15 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de produit pour le bain ou pour la douche, ou de produit démaquillant.

20 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing.

25 16. Procédé de traitement des matières kératiniques consistant à appliquer sur lesdites matières une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, et à procéder, après un éventuel temps de pose, au rinçage des matières kératiniques.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 618550
FR 0203955

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| D,A | WO 01 96429 A (NOVEON IP HOLDINGS CORP) 20 décembre 2001 (2001-12-20) * le document en entier * --- | 1-16 | A61K7/075 A61K7/08 |
| D,A | WO 00 40628 A (GOODRICH CO B F) 13 juillet 2000 (2000-07-13) * le document en entier * --- | 1-16 | |
| A | WO 01 05365 A (CALGON CORP) 25 janvier 2001 (2001-01-25) * le document en entier * --- | 1-16 | |
| A | FR 2 798 846 A (OREAL) 30 mars 2001 (2001-03-30) * le document en entier * --- | 1-16 | |
| A | US 5 656 257 A (REINBOLD AUDREY I ET AL) 12 août 1997 (1997-08-12) * le document en entier * --- | 1-16 | |
| A | WO 95 34271 A (SCHROEDER FRIEDEL ;STIEHM THOMAS (DE); WELLA AG (DE)) 21 décembre 1995 (1995-12-21) * le document en entier * --- | 1-16 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K |
| A | WO 01 19946 A (UNILEVER PLC ;LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 22 mars 2001 (2001-03-22) * le document en entier * --- | 1-16 | |
| A | US 5 391 368 A (GERSTEIN TERRY) 21 février 1995 (1995-02-21) * le document en entier * --- | 1-16 | |
| A | WO 92 10162 A (PROCTER & GAMBLE) 25 juin 1992 (1992-06-25) * le document en entier * ----- | 1-16 | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 11 novembre 2002 | | Marie, G | |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0203955 FA 618550**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-11-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 0196429 | A | 20-12-2001 | US 6410005 B1 | 25-06-2002 |
| | | | AU 5632000 A | 24-12-2001 |
| | | | WO 0196429 A1 | 20-12-2001 |
| WO 0040628 | A | 13-07-2000 | AU 2384100 A | 24-07-2000 |
| | | | BR 9916716 A | 04-06-2002 |
| | | | CN 1337974 T | 27-02-2002 |
| | | | EP 1141056 A1 | 10-10-2001 |
| | | | JP 2002534540 T | 15-10-2002 |
| | | | WO 0040628 A1 | 13-07-2000 |
| WO 0105365 | A | 25-01-2001 | AU 6404100 A | 05-02-2001 |
| | | | EP 1196134 A1 | 17-04-2002 |
| | | | WO 0105365 A1 | 25-01-2001 |
| FR 2798846 | A | 30-03-2001 | FR 2798846 A1 | 30-03-2001 |
| | | | BR 0004512 A | 10-04-2001 |
| | | | CN 1292260 A | 25-04-2001 |
| | | | EP 1090632 A1 | 11-04-2001 |
| | | | JP 2001151645 A | 05-06-2001 |
| | | | US 6383995 B1 | 07-05-2002 |
| US 5656257 | A | 12-08-1997 | AUCUN | |
| WO 9534271 | A | 21-12-1995 | DE 4420880 A1 | 21-12-1995 |
| | | | BR 9506264 A | 12-08-1997 |
| | | | WO 9534271 A1 | 21-12-1995 |
| | | | EP 0713382 A1 | 29-05-1996 |
| | | | ES 2086287 T1 | 01-07-1996 |
| | | | JP 9501956 T | 25-02-1997 |
| WO 0119946 | A | 22-03-2001 | AU 7279400 A | 17-04-2001 |
| | | | BR 0013901 A | 07-05-2002 |
| | | | WO 0119946 A1 | 22-03-2001 |
| | | | EP 1210402 A1 | 05-06-2002 |
| US 5391368 | A | 21-02-1995 | ES 2100121 A1 | 01-06-1997 |
| | | | GB 2281913 A , B | 22-03-1995 |
| WO 9210162 | A | 25-06-1992 | AT 111727 T | 15-10-1994 |
| | | | AU 666642 B2 | 22-02-1996 |
| | | | AU 9117791 A | 08-07-1992 |
| | | | BR 9107147 A | 16-11-1993 |
| | | | CA 2097836 A1 | 06-06-1992 |
| | | | CN 1062837 A , B | 22-07-1992 |
| | | | CZ 9301088 A3 | 15-12-1993 |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0203955 FA 618550**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 1-11-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 9210162 A | DE | 69104224 D1 | 27-10-1994 |
| | DE | 69104224 T2 | 09-03-1995 |
| | DK | 560919 T3 | 06-03-1995 |
| | EG | 19564 A | 29-06-1995 |
| | EP | 0560919 A1 | 22-09-1993 |
| | ES | 2060467 T3 | 16-11-1994 |
| | FI | 932565 A | 04-06-1993 |
| | HK | 1006152 A1 | 12-02-1999 |
| | HU | 64686 A2 | 28-02-1994 |
| | IE | 914217 A1 | 17-06-1992 |
| | JP | 6503574 T | 21-04-1994 |
| | KR | 231308 B1 | 15-11-1999 |
| | MX | 9102411 A1 | 31-01-1994 |
| | NO | 931998 A | 05-08-1993 |
| | NZ | 240856 A | 24-02-1995 |
| | PL | 167653 B1 | 31-10-1995 |
| | PT | 99687 A , B | 30-10-1992 |
| | SK | 56893 A3 | 11-05-1994 |
| | TR | 28395 A | 30-05-1996 |
| | WO | 9210162 A1 | 25-06-1992 |
| US | 5573709 A | 12-11-1996 | |