



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 657 986 A5

⑤① Int. Cl.⁴: A 61 K 7/11**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 3874/83

㉔ Date de dépôt: 14.07.1983

㉓ Priorité(s): 21.07.1982 LU 84286

㉔ Brevet délivré le: 15.10.1986

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 15.10.1986㉗ Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)㉘ Inventeur(s):
Grollier, Jean-François, Paris (FR)
Fiquet, Claire, Paris (FR)
Fourcadier, Chantal, Paris (FR)
Dubief, Claude, Le Chesnay (FR)
Cauwet, Daniele, Paris (FR)㉙ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève⑤④ **Procédé de mise en forme de la chevelure.**

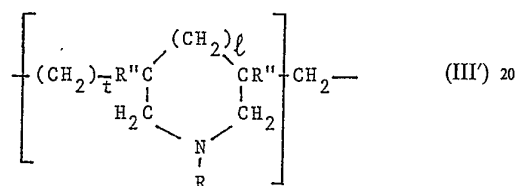
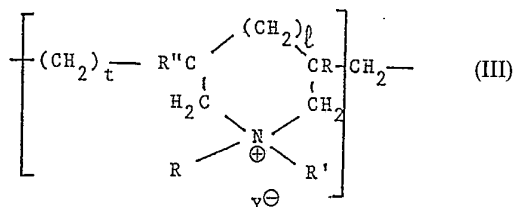
⑤⑦ Le procédé consiste à appliquer dans un premier temps sur la chevelure au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique en milieu solvant, à sécher ensuite la chevelure ainsi traitée à mouiller ou à rincer immédiatement après séchage la chevelure séchée avec une composition aqueuse et à mettre en forme la chevelure et à sécher.

REVENDECATIONS

1. Procédé de mise en forme de la chevelure, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps sur la chevelure au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique en milieu solvant, que l'on sèche ensuite la chevelure ainsi traitée, que l'on mouille ou on rince immédiatement après séchage la chevelure séchée avec une composition aqueuse, que l'on met en forme la chevelure et qu'on sèche.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps sur la chevelure une composition contenant en milieu solvant au moins un polymère anionique et au moins un polymère cationique.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps successivement une composition contenant en milieu solvant un polymère cationique puis une composition contenant en milieu solvant un polymère anionique sans rinçage intermédiaire.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps et successivement une composition contenant en milieu solvant un polymère anionique puis une composition contenant un polymère cationique sans rinçage intermédiaire.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la ou les composition(s) appliquée(s) dans le premier temps contiennent en plus du polymère cationique et/ou en plus du polymère anionique au moins un électrolyte constitué par un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on utilise dans le premier temps une composition contenant un polymère anionique, un polymère cationique et un électrolyte sans agent tensio-actif.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé par le fait que les électrolytes sont choisis parmi les halogénures, sulfates, carbonates, acétates ou lactate de sodium, potassium, lithium.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la composition appliquée dans le premier temps se présente sous forme de solution aqueuse ou hydroalcoolique épaissie ou non, éventuellement conditionnée sous forme de mousse aérosol.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la composition aqueuse appliquée après séchage contient au moins un dérivé cationique constitué par un tensio-actif cationique et/ou un polymère cationique.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le dérivé cationique tensio-actif est choisi parmi les dérivés quaternaires de l'azote et les amines et diamines grasses.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la composition aqueuse appliquée après le séchage de la chevelure contient en plus un polymère anionique.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la composition aqueuse appliquée après séchage des cheveux contient un tensio-actif cationique, un polymère cationique et un polymère anionique.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que la composition appliquée après le séchage des cheveux contient, en plus du dérivé cationique et des polymères, des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique choisis parmi les parfums, les colorants, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents épaississants, les agents émulsifiants, les agents tensio-actifs autres que cationiques, les agents adoucissants, les électrolytes, les stabilisateurs de mousse ou leurs mélanges suivant l'application envisagée.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que la composition appliquée après le séchage se présente sous forme de solution aqueuse, hydroalcoolique épaissie ou non, de crème, de gel, de dispersion, d'émulsion, de mousse aérosol ou de spray.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les polymères cationiques ou anioniques présents soit dans la ou les composition(s) appliquée(s) dans le premier temps, soit dans la composition utilisée pour le rinçage après séchage sont présents dans les proportions de 0,1 à 10% par rapport au poids total de la composition.
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le polymère cationique a un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 000 et est choisi parmi les polyamines, polyamino-polyamides ou polyammonium quaternaires, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi:
 - 1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non,
 - 2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, et les dérivés quaternaires de cellulose,
 - 3) les polysaccharides cationiques,
 - 4) les polymères cationiques choisis parmi les polymères contenant des motifs de formule $-A-Z-A-Z-$ (I) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les polymères de formule $-A-Z_1-A-Z_1-$ (II) dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et signifie au moins une fois B'₁, B₁ étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, B'₁ est un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle; les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formule (I) et (II)
 - 5) des polyamino polyamides,
 - 6) des polyamino polyamides réticulés choisis parmi:
 - a) les polyamino polyamides réticulés éventuellement alcoylés, qui sont des polycondensats d'un composé acide avec une polyamine réticulée par des radicaux d'un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides, non saturés, les dérivés bis-insaturés, dans des proportions comprises entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyamino polyamide;
 - b) les polyamino polyamides réticulés solubles dans l'eau, qui sont des polycondensats d'un polyamino polyamide sus-défini réticulés par des radicaux d'un agent réticulant choisi parmi:
 - I — les bis-halohydrines, les bis-azétidinium, les bis-haloacyl diamines, les bis-halogénures d'alcoyle,
 - II — les oligomères contenant des motifs d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis-insaturés, et d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,
 - III — le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant,

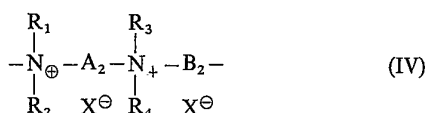
choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8:1 et 1,4:1; le polyamino polyamide en résultant contenant des motifs d'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamino polyamide compris entre 0,5:1 et 1,8:1,

8) les cyclopolymères comportant, comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (III) ou (III')

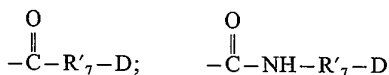
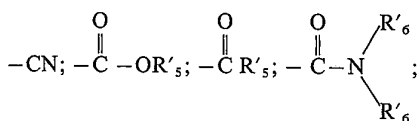
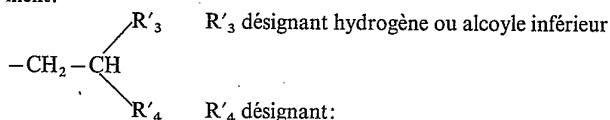


dans laquelle l et t sont égaux à 0 ou 1 et l + t = 1, R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxylcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule (III) ou (III') et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y[⊖] est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate,

9) les polyammonium quaternaires de formule:

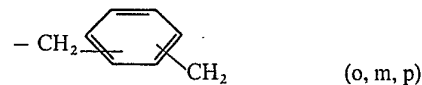


où R₁ et R₂, R₃ et R₄, égaux ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁ et R₂ et R₃ et R₄, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un groupement:

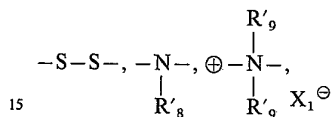


R'₅ désignant alcoyle inférieur, R'₆ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'₇ désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire, A₂ et B₂ peuvent représenter des groupements

polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques tels que le groupement:



un ou plusieurs groupements $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---Y}_1\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$ avec Y₁ désignant O, S, SO, SO₂,



avec X₁[⊖] désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3,

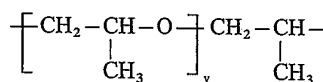
R'₈ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'₉ désignant alcoyle inférieur ou bien A₂ et R₁ et R₃ forment, avec les deux atomes auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; en outre, si A₂ désigne un radical alcoylène ou hydroxylcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

B₂ peut également désigner un groupement:

30 $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---CO---D---OC---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$ dans lequel D désigne:

a) un reste de glycol de formule ---O---Z---O--- où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules:

35 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ ou



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

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

45 c) un reste de diamine bis-primaire de formule:

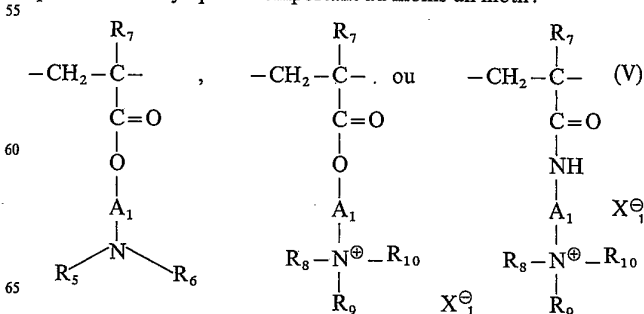


où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---S---S---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$;

50 d) un groupement uréylène de formule $\text{---NH---CO---NH---}$; n est tel que la masse moléculaire soit généralement comprise entre 1000 et 100 000;

X[⊖] désigne un anion,

10) les homopolymères ou copolymères dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et comportant au moins un motif:



dans lequel R₇ est H ou CH₃; A₁ est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxylcoyle de

1 à 4 atomes de carbone; R_8, R_9, R_{10} identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle; R_5, R_6 désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone; X^{\ominus}_1 désigne un anion méthosulfate ou halogénure,

11) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone-vinylimidazole,

12) les polyalkylènes imines,

13) les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium,

14) les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine,

15) les polyuréthylènes quaternaires,

16) les dérivés de la chitine,

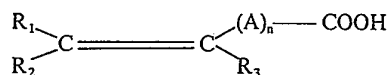
17) les protéines et polypeptides d'origines animale ou végétale cationisés par une amine grasse tertiaire,

18) les polymères cationiques silicônés,

19) les dérivés d'amidon ou d'éthers d'amidon cationisés.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que les polymères anioniques sont choisis parmi les polymères comportant un ou plusieurs groupements carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 000.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisée par le fait que
— les polymères à groupement carboxylique sont dérivés des mono- ou diacides carboxyliques insaturés représentés par la formule:



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel qu'oxygène, soufre, R_1 désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R_2 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R_3 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, $-CH_2-COOH$, phényle, benzyle,

— les polymères à groupement sulfonique sont choisis parmi:

— les sels d'acide polystyrène sulfonique,

— les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine,

— les polymères contenant des motifs alkyl-naphtalène-sulfonique salifié,

— les polymères à motifs vinylsulfonique.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que l'on utilise à la place du polymère cationique un polymère amphotère avec le polymère anionique.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que l'on utilise à la place du polymère anionique un polymère amphotère avec le polymère cationique.

22. Procédé selon les revendications 20 ou 21, caractérisé par le fait que les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxylique ou sulfonique ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaine, A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amines secondaires, tertiaires ou quaternaires dans laquelle au moins l'un des groupements amines porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α, β -dicarboxylique dont la fonction hydroxy de l'un des groupements carboxylique est substituée par une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé par le fait que l'on rince à l'eau la chevelure traitée après séchage avec une composition aqueuse contenant au moins un dérivé cationique.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé par le fait que l'on rince la chevelure après le traitement du premier temps et avant le séchage.

La présente invention a pour objet un procédé de mise en forme de la chevelure mettant en œuvre une composition contenant au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique.

La titulaire a déjà décrit dans son brevet français N° 2.383.660 l'utilisation de compositions à base de polymère cationique et de polymère anionique pour le traitement des matières kératiniques.

Ces compositions permettent d'obtenir sur cheveux mouillés un démêlage facile, un toucher agréable et sur cheveux séchés de la brillance, de la tenue, du volume.

La titulaire a découvert qu'il était possible d'améliorer la dureté des cheveux, et de maintenir cet effet dans le temps même après application de plusieurs shampooings en procédant au séchage des cheveux traités avec la composition contenant un polymère cationique et un polymère anionique, avant leur rinçage et leur mise en forme.

La titulaire a constaté notamment que ce procédé permettait d'améliorer la tenue de la coiffure dans le temps et que cette amélioration de la tenue persistait même après plusieurs shampooings.

Ce procédé permet également d'augmenter sensiblement la rigidité des cheveux et d'améliorer de façon surprenante le démêlage.

La présente invention a donc pour objet un procédé de mise en forme de cheveux consistant à appliquer au moins un polymère cationique et un polymère anionique, à sécher la chevelure ainsi traitée, à mouiller ou à rincer à l'aide d'une composition aqueuse la chevelure séchée et à mettre en forme la coiffure.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le procédé de mise en forme de la chevelure conforme à la présente invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la chevelure au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique en milieu solvant, à faire sécher la chevelure ainsi traitée, à mouiller ou à rincer immédiatement après séchage la chevelure séchée avec une composition aqueuse et à mettre en forme la chevelure et à sécher.

Les polymères cationiques et anioniques peuvent être appliqués sur les cheveux au moyen d'une seule composition les contenant ou au moyen de deux compositions contenant l'une le polymère cationique et l'autre le polymère anionique appliqués de façon successive sans rinçage intermédiaire.

Le procédé conforme à l'invention comporte donc, sous sa forme préférée, plusieurs étapes consistant:

- a) à appliquer une composition contenant au moins un polymère anionique et au moins un polymère cationique,
- b) à sécher la chevelure ainsi traitée,
- c) à mouiller ou à rincer immédiatement après séchage la chevelure avec une composition aqueuse,
- d) à mettre en forme la chevelure et à sécher.

Une autre variante du procédé de l'invention consiste:

- a) à appliquer une composition contenant un polymère cationique, puis, sans effectuer de rinçage intermédiaire,
- b) à appliquer une composition contenant un polymère anionique,
- c) à rincer la chevelure puis à sécher,
- d) à rincer ou à mouiller la chevelure séchée,
- e) à mettre en forme la chevelure et à sécher.

L'invention peut également être mise en œuvre selon une autre forme de réalisation:

a) en appliquant une composition contenant un polymère anionique, puis sans effectuer de rinçage intermédiaire,

b) en appliquant une composition contenant un polymère cationique, les étapes (c) à (e) étant identiques à celles indiquées ci-dessus.

Il est possible de procéder à un rinçage préliminaire au séchage pour éliminer l'excédent de composition, mais en tous les cas le séchage des cheveux doit être suivi d'un mouillage ou d'un rinçage immédiat en vue de la mise en forme de la chevelure.

Les compositions utilisées dans le premier temps contiennent de préférence en plus du polymère cationique et/ou en plus du polymère anionique au moins un électrolyte constitué par un sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Ces compositions ne contiennent pas, généralement, d'agent tensio-actif.

Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention sont notamment des polymères de type polyamine, polyamino polyamide ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci et ont des poids moléculaires compris entre 500 et 3 000 000.

De tels polymères sont décrits notamment dans les brevets français et demandes de brevets français 2.077.143, 1.492.597, 2.162.025, 2.280.361, 2.252.840, 2.368.508, 1.583.363, 2.080.759, 2.190.406, 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434, 2.189.434 et 2.413.907, les brevets US 3.589.978, 4.031.307, 3.227.615, 2.961.347, 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

Des polymères de ce type utilisables selon l'invention sont notamment:

1°) des copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle (quaternisés ou non), tels que ceux vendus sous les dénominations Gafquat par la Gaf Corp., par exemple le «copolymère 845», le «Gafquat 734 ou 755» décrits notamment plus en détail dans le brevet français 2.077.143 et la demande de brevet français 2.393.573,

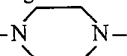
2°) des dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR 125, JR 400, JR 30 M et LR, tels que LR 400 et LR 30 M par la Société Union Carbide Corp., des dérivés de cellulose cationiques tels que les CELQUAT L 200 et CELQUAT H 100 vendus par la Société National Starch,

3°) des polysaccharides cationiques comme décrits dans les brevets américains 3.589.978 et 4.031.307 et en particulier le Jaguar C. 13 S vendu par la Société Meyhall,

4°) les polymères cationiques choisis dans le groupe formé par:

a) les polymères contenant des motifs de formule:

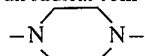
—A—Z—A—Z— (I) dans laquelle A désigne un radical comportant

deux fonctions amine et de préférence 

et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025,

b) les polymères contenant des motifs de formule:

—A—Z₁—A—Z₁— (II) dans laquelle A désigne un radical com-

portant deux fonctions amine et de préférence 

et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et il signifie au moins une fois le symbole B'₁; B₁ désigne un radical bivalent qui est un radical alkyl-

ène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, B'₁ est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant une ou plusieurs fonctions hydroxyle; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.280.361;

c) les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formules ci-dessus indiquées sous a) et b).

5°) Les polyamino polyamides réticulés éventuellement alcoylés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyamino polyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi: (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison, (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires mono- ou bis-secondaires, 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une diamine bis-primaire de préférence l'éthylène-diamine ou par une diamine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés. La réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A) et généralement de 0,025 à environ 0,2 et en particulier de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en détail dans le brevet français N° 2.252.840.

Ces polymères réticulés sont solubles à 10% dans l'eau sans formation de gel, la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25° C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3·10⁻³ et 2·10⁻¹ Pa.s.

Les polyamino polyamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.

6°) Les polyamino polyamides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyamino polyamide (A) (ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé

par:

(I) les composés du groupe comprenant (1) les bis-haloalohydrines, (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles;

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis-haloalohydrines, (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines, (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis-insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

(III) Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) susnommés et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol. La réticulation est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans la demande de brevet français N° 2.368.508.

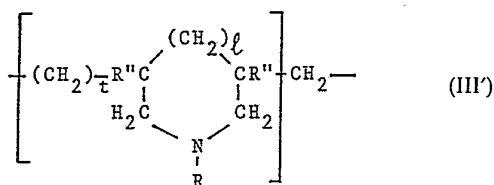
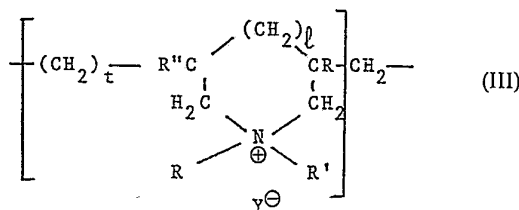
7°) Les dérivés de polyamino polyamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on citera les polymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartaréline F, F₄ ou F₈ par la Société SANDOZ.

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 des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8:1 et 1,4:1; le polyamino polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamino polyamide compris entre 0,5:1 et 1,8:1; cités dans les brevets EUA 3.227.615, 2.961.347.

Les polymères de ce type sont notamment ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Hercules Incorporated ayant une viscosité à 25 °C de 30 cps à 10% en solution aqueuse; sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la Société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique: époxypropyl diéthylène-triamine.

9°) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20 000 à 3 000 000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant à la formule (III) ou (III')

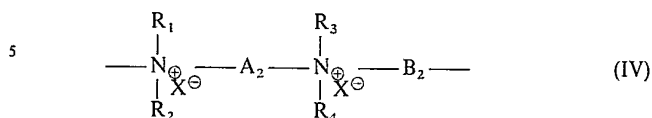


dans laquelle l et t sont égaux à 0 ou 1, et la somme $l + t = 1$, R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxycaloyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidocalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule III ou III' et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y⁻ est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

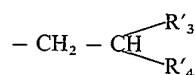
Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus 60
définis, on citera l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl
ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un
poids moléculaire inférieur à 100 000 et le copolymère de chlorure de
diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids molécula-
ire supérieur à 500 000 et vendu sous la dénomination de 65
MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits dans le brevet français 2.080.759 et son certificat d'addition N° 2.190.406.

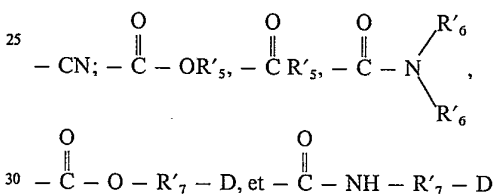
10°) Les polyammonium quaternaires contenant des motifs récurrents de formule:



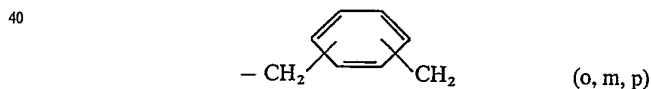
dans laquelle R_1 et R_2 , R_3 et R_4 égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxylaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent, avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement:



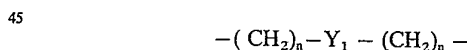
dans lequel R₃ désigne hydrogène ou alcoyle inférieur et R₄ désigne l'un des groupements suivants:



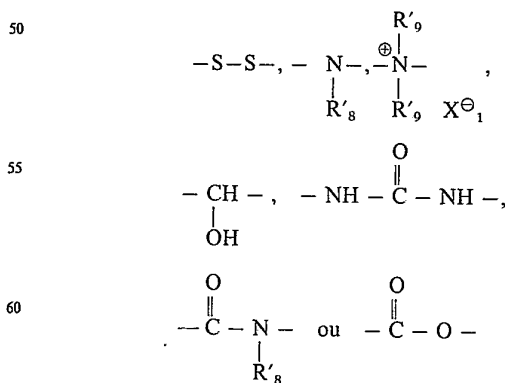
R₅ désignant un groupement alcoyle inférieur, R₆ désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, R₇ désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire, A₂ et B₂ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tels que le groupement:



un ou plusieurs groupements:

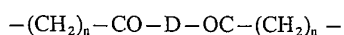


Y_1 désignant O, S, SO, SO₂,



avec X^{\ominus} désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3, R'_8 désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, R'_9 désignant alcoyle inférieur, ou bien A_2 et R_1 et R_3 forment, avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazinique; en outre, si A_2 désigne un radical alcylène

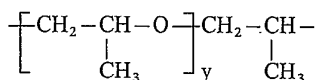
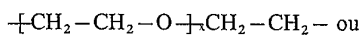
ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₂ peut également désigner un groupement:



dans lequel D désigne:

a) un reste de glycol de formule $-O-Z-O-$

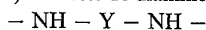
où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules:



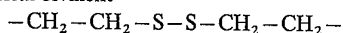
où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule: $-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} N-$

c) un reste de diamine bis-primaire de formule:



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent



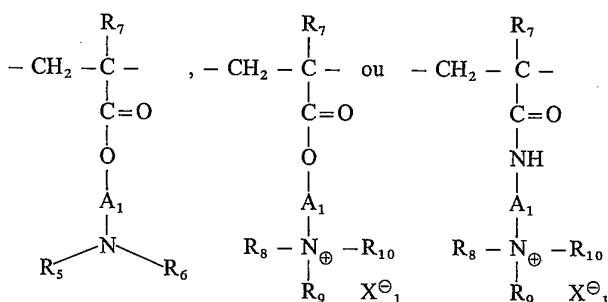
d) un groupement uréylène de formule $-NH-CO-NH-$; X⁻ est un anion tel que chlorure ou bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1000 et 100 000.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier, dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, les demandes françaises 2.336.434, et 2.413.907 et les brevets des EUA 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

11°) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif:



dans lequel R₇ est H ou CH₃,

A₁ est un groupe alcoylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoylène de 1 à 4 atomes de carbone,

R₈, R₉, R₁₀ identiques ou différents représentent un groupe alcoyle, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou benzyle,

R₅, R₆ représentent hydrogène ou un groupement alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

X₁ désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure, bromure.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des: acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitués à l'azote par des alcoyles inférieurs, esters d'alcoyles des acides acrylique et méthacrylique, la vinylpyrrolidone, les esters vinyliques.

A titre d'exemple on peut citer:

— le copolymère d'acrylamide et de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Hercules,

— les copolymères de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'oléyle, bêta méthacryloyloxyéthyl diéthyl méthylammonium méthosulfate référencés sous le nom de Quaternium 38 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,

5 — le copolymère de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'abiétyl et bêta méthacryloyloxyéthyl diéthyl méthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 37 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,

— le polymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium bromure référencé sous le nom de Quaternium 49 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,

10 — le copolymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate et bêta méthacryloyloxyéthyl stéaryldiméthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,

15 — le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 7·10⁻¹ Pa·s à 25° C dans une solution aqueuse à 18%,

20 — les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10 000 à 1 000 000 et de préférence de 15 000 à 500 000 résultant de la copolymérisation:

a) d'au moins un monomère cosmétique,

b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,

25 c) de polyéthylène glycol, et

d) d'un réticulant poly insaturé, décrits dans le brevet français 2.189.434.

Le réticulant est pris dans le groupe constitué par: le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, les tétraalloyloxyéthane et les polyallylsucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Le monomère cosmétique peut être d'un type très varié, par exemple un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou méthacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dont le radical alkyle comporte de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un dérivé hétérocyclique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyle ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

12°) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple le Luviqual FC 905 vendu par la Société B.A.S.F.

13°) Les polymères cationiques siliconés, par exemple ceux décrits dans les demandes européennes 17121 et 17122, dans le brevet américain 4.185.087, les demandes de brevet japonaise 80.66.506 et autrichienne 71.01171, encore ceux cités dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination l'AMODIMETHICONE tel que le produit commercialisé en mélange avec d'autres ingrédients sous le nom d'émulsion cationique «Dow Corning 929».

14°) Des dérivés d'amidons ou d'éther d'amidons cationisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français 2.434.821, notamment le polymère vendu sous la dénomination LAB 358 par la Société ROQUETTE.

15°) Les polyalkylène imines.

16°) Les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyrrolidone ou vinylpyridinium.

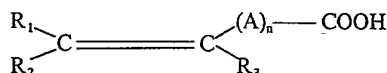
17°) Les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine.

18°) Les dérivés de chitine.

19°) Les protéines et polypeptides d'origine animale ou végétale cationisés par une amine grasse tertiaire.

65 Les polymères anioniques utilisables conformément à l'invention sont des polymères comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques, sulfoniques ou phosphoriques. Ils ont un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des mono- ou diacides carboxyliques insaturés représentés notamment par la formule:



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel qu'oxygène, soufre, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, -CH₂-COOH, phényle, benzyle.

Dans la formule précitée, un radical alcoyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier méthyle, éthyle.

Les polymères anioniques préférés conformes à l'invention sont choisis notamment parmi:

— les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la Société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD 8 par la Société CIBA-GEIGY, DARVAN N° 7 par la Société Van der BILT, VINAPOL 1640 par la Société SHEBY, CARBOSET 514 par la Société GOODRICH; les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la dénomination HYDAGEN F par la Société HENKEL;

— les copolymères des acides précités avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le vinyl benzène, les esters vinyliques, allyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalcoylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alcoylé et/ou hydroxyalcoylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER 5 par la Société American Cyanamid;

— les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels qu'esters allyliques ou méthallyliques, éther vinyliques, ou ester vinyliques d'un acide carboxylique saturé à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés, ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α ou β cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545; 2.265.782, 2.265.781; 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la Société National Starch.

— Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets des E.U.A. 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet britannique 839.805. On peut citer notamment les polymères vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la Société Général Anilin ou EMA 1325 par la Société MONSANTO. Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique, copolymérisé éventuellement avec un autre monomère choisi parmi les acrylamides ou méthacrylamides, les oléfines, les éthers vinyliques, les esters acryliques ou méthacryliques, les acides acryliques ou méthacryliques ou la N-vinylpyrrolidone, les fonctions anhydrides étant mo-

noestérifiées ou monoamidifiées comme décrits dans les brevets français 2.350.834 et 2.357.241 de la demanderesse.

— Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates tels que ceux vendus par la Société American Cyanamid sous la dénomination CYANAMER A 370.

Les polymères à groupement sulfonique utilisables conformément à l'invention sont choisis notamment parmi:

— Les sels de l'acide polystyrène sulfonique tels que les sels de sodium vendus sous la dénomination Flexan 500 ayant un poids moléculaire d'environ 500 000 ou sous la dénomination Flexan 130 ayant un poids moléculaire d'environ 100 000 par la Société National STARCH. De tels composés sont décrits notamment dans le brevet français 2.198.729.

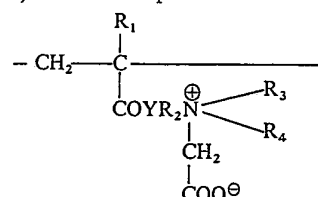
— Les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine et, plus particulièrement, les lignosulfonates de calcium ou de sodium tels que le produit vendu sous la dénomination Marasperse C-21 par la Société American Can Co. et ceux en C₁₀-C₁₄ vendus par la Société Avébéne.

— Les polymères contenant des motifs acide alkylnaphtalène sulfonique salifié tel que le sel de sodium vendu sous la dénomination Darvan N° 1 par la Société Van der Bilt.

— Les polymères comportant au moins un motif vinylsulfonique tel que plus particulièrement les polyvinylsulfonates ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 100 000 et notamment leurs sels de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium et les sels d'amines comme les sels d'alkylamines, d'alcanolamines ainsi que les copolymères comportant au moins des groupements vinylsulfoniques avec un ou plusieurs comonomères cosmétiquement acceptables tels que des acides insaturés choisis parmi les acides acryliques, méthacryliques et leurs esters, les amides tels que l'acrylamide ou le méthacrylamide substitués ou non, les esters vinyliques, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone. Ces polymères sont décrits plus particulièrement dans les brevets français 2.238.474 et américains 2.961.431 et 4.138.477.

Il est également possible d'utiliser conformément à l'invention, à la place des polymères cationiques ou bien à la place des polymères anioniques, des polymères amphotères. Dans ce cas, on utilise des polymères amphotères obligatoirement soit avec un polymère anionique, lorsque le polymère amphotère remplace le polymère cationique, soit avec un polymère cationique lorsque le polymère amphotère remplace le polymère anionique. Les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaine; A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α, β-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

Ces polymères sont décrits notamment dans les brevets US 3.836.537 et français 1.400.366, 2.252.840 et 2.368.508 ainsi que dans la demande de brevet français 2.180.006. On peut également utiliser des polymères amphotères de dialkylaminoalkyle méth(acrylate) ou méth(acrylamide) bétainisés comportant des motifs:



dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_2 désigne un groupement alkylène de 1 à 4 atomes de carbone, Y désigne O ou NH, R_3 et R_4 désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et les copolymères avec des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyles ayant 4 à 24 atomes de carbone et des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone et éventuellement d'autres monomères tels que la N-vinylpyrrolidone, l'acrylamide, l'hydroxyéthyle ou propyle acrylate ou méthacrylate, l'acrylonitrile, le styrène, le chlorostyrène, le vinyltoluène, l'acétate de vinyle, etc., connus en eux-mêmes.

Les polymères cationiques ou anioniques sont présents dans les compositions dans des proportions comprises de préférence entre 0,01 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition et en particulier entre 0,01 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les électrolytes préférés des compositions utilisées conformément à l'invention sont choisis parmi les sels des métaux alcalins et notamment les sels de sodium, de potassium ou de lithium qui sont choisis de préférence parmi les halogénures tels que les chlorures ou bromures, les sulfates, les carbonates ou les sels d'acide organique comme en particulier les acétates ou les lactates. Les concentrations en sel ne dépassent généralement pas 10% et sont de préférence comprises entre 0,5 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions appliquées dans le premier temps dans le procédé conforme à l'invention se présentent généralement sous la forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques épaissies ou non qui peuvent être conditionnées sous forme de mousse aérosol ou de spray.

Il va de soi que ces compositions peuvent contenir d'autres adjuvants habituellement utilisés dans le domaine des compositions cosmétiques pour la mise en forme des chevelures et notamment des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des polymères non ioniques, des stabilisateurs de mousse suivant l'application envisagée.

La chevelure traitée et imprégnée par la composition à base de polymère cationique et anionique est maintenue au contact de cette composition pendant un temps pouvant aller jusqu'à 30 minutes. Après ce délai, la chevelure est séchée à l'aide de dispositifs de séchage classiquement utilisés pour le séchage des chevelures par le coiffeur.

Immédiatement après séchage, on mouille ou bien rince la chevelure séchée à l'aide d'une solution aqueuse. Cette solution aqueuse peut être constituée simplement par de l'eau du robinet.

Une réalisation particulièrement préférée consiste à appliquer sur la chevelure séchée une composition aqueuse contenant au moins un dérivé cationique qui peut être constitué par un tensio-actif cationique ou bien par un polymère cationique ou les deux. En procédant ainsi, on augmente sensiblement la rigidité des cheveux et améliore le démêlage de façon notable.

Les dérivés cationiques utilisables dans les compositions de rinçage mises en œuvre conformément à l'invention sont des dérivés quaternaires de l'azote et les amines et diamines grasses. On peut citer à cet effet les chlorures, bromures, paratoluènesulfonate d'alkyltriméthylammonium tel que l'AKYPOQUAT 131 de la Société DSM; les chlorures, bromures de dialkyldiméthylammonium tels que les NORAMIUM M2SH et NORAMIUM M2C de la Société PIERREFITTE AUBY; les chlorures d'alkylméthylidipolyoxyéthylène ammonium tels que l'ETHOQUAD C12 de la Société ARMAK; les sulfates de dialkyldipolyoxyéthylèneammonium, les chlorures ou phosphates d'alkyltripolyoxyéthylène ammonium; les chlorures de polyoxypropylène méthyl diéthylammonium, les chlorures d'alkyldiméthyl hydroxyéthyl ammonium, les chlorures d'alkylpyridinium; les éthosulfates d'alkyléthylmorpholinium; les chlorures, bromures d'alkylisoquinolinium; les chlorures, bromures, saccharinates d'alkyldiméthylbenzylammonium; les chlorures d'alkyl-

benzyltriméthylammonium; les chlorures d'alkylbenzyltri(β-hydroxyéthyl)ammonium; les cyclohexylsulfamates d'alkyldiméthyl alkylbenzylammonium; les chlorures d'alkylxyllylbis-(triméthylammonium); les bromures d'alkyl (2-phénoxyéthyl)ammonium; les chlorures d'alkylamidopropyl diméthylhydroxyéthylammonium; les chlorures d'alkylamidopropyl diéthyl hydroxyéthylammonium; les chlorures d'alkylamidopropyl diméthyl acétamido ammonium.

Les sels d'amines ou de diamines grasses sont choisis notamment parmi les acétates et chlorhydrates d'alkylamines tels que le produit vendu sous la dénomination CATIGENE JR par la Société STEPAN; les alkylamidodiéthylamines solubles par neutralisation telles que les produits vendus sous la dénomination MIRAMINE ST par la Société MIRANOL ou CHEMICAL BASE 6532 par la Société SANDOZ; les diamines grasses telles que les produits vendus sous la dénomination CEMULCAT ODO-ODS par la Société SFOS ou INIPOL 002-SO2 par la Société PIERREFITTE AUBY; les diamines grasses donnant des sels solubles vendues sous la dénomination DINORAM C-S-O par la Société PIERREFITTE AUBY; les produits de condensation d'un acide gras sur l'hydroxyéthyl éthylènediamine vendus notamment sous la dénomination CERANINE HC 39 B par la Société SANDOZ; les chlorhydrates d'alkylamidoéthyl polyhydroxyéther ammonium tels que le produit dénommé PC 735 vendu par la Société ATLAS; les éthylhydroxyméthyl alkylloxazolines telles que l'ALKATERGE vendu par la Société IMC.

On peut également citer comme dérivés cationiques les halogénures quaternaires de gluconamide tels que décrits dans le brevet américain 3.766.267, les hydrolysats de protéines cationiques, des halogénures quaternaires d'amide d'huile de vison, tels que décrits dans le brevet américain 4.012.398, les dérivés quaternaires d'haloalcanoates gras de dialkylaminopropylamide tels que décrits dans le brevet américain 4.038.294, des dérivés d'ammonium quaternaires des acides gras de la lanoline tels que décrits dans le brevet américain 4.069.347.

Les agents tensio-actifs cationiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi le chlorure de distéaryldiméthylammonium, le chlorure de stéaryldiméthylbenzylammonium ou le chlorure d'alkyl ($C_{16}-C_{18}$) diméthyl hydroxyéthyl ammonium ou leurs mélanges.

Les polymères cationiques peuvent être choisis parmi les polymères cationiques décrits ci-dessus.

Cette composition peut également contenir un polymère anionique. Les polymères anioniques utilisables correspondent notamment à la définition également indiquée ci-dessus.

Cette composition peut naturellement adopter les différentes formes de compositions cosmétiques connues en elles-mêmes et contenir, en plus des dérivés cationiques et/ou des polymères cationiques, des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique tels que des parfums, des colorants pouvant avoir pour fonction de colorer soit la composition elle-même, soit les cheveux, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des agents émulsifiants, des agents tensio-actifs autres que cationiques, des agents adoucissants, des électrolytes, des polymères non ioniques, des stabilisateurs de mousse suivant l'application envisagée.

Ces compositions peuvent notamment se présenter sous forme de solution aqueuse, hydroalcoolique épaissie ou non, de crème, de gel, de dispersion, d'émulsion, de mousse aérosol ou de spray.

Il est également possible de stocker ces compositions sous forme de poudre de lyophilisat et de les diluer tout juste au moment de l'emploi avec un support liquide approprié.

Les tensio-actifs utilisables dans les compositions peuvent être présents dans les proportions de 3 à 50% et de préférence entre 3 et 20% et être constitués par des tensio-actifs classiquement utilisés pour le traitement des cheveux choisis parmi les tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou zwitterioniques ou leurs mélanges.

Ces agents tensio-actifs sont bien connus en eux-mêmes et sont décrits en détail en particulier dans le brevet français N° 2.383.660.

Le pH de ces compositions est généralement compris entre 3 et 10.

Lorsque ces compositions se présentent sous forme d'émulsions elles peuvent être non ioniques ou anioniques; les émulsions non ioniques sont constituées principalement d'un mélange d'huile et/ou d'alcool gras et d'alcool polyéthoxylé tels que les alcools stéariques ou cétylstéariques polyéthoxylés. On peut ajouter à ces compositions des tensio-actifs cationiques tels que définis ci-dessus.

Les émulsions anioniques sont constituées essentiellement à partir de savons. Lorsque les compositions se présentent sous forme de lotion épaissie ou de gel, elles contiennent des épaississants présents dans le solvant. Ces épaississants peuvent être notamment l'alginate de sodium ou la gomme arabique ou les dérivés celluloseux tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose. On peut également obtenir un épaississement des lotions par mélange de polyéthylène glycol et de stéarate ou de distéarate de polyéthylène glycol ou par un mélange d'ester phosphorique et d'amide. La concentration en épaississant peut varier entre 0,5 et 30% en poids et de préférence entre 0,5 et 15% en poids.

Les lotions sont généralement des solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques.

La chevelure une fois rincée à l'aide d'une de ces compositions peut être rincée à l'eau si elle a été traitée au préalable à l'aide d'une composition contenant différents composants cosmétiquement acceptables tels que décrits ci-dessus. On procède ensuite à la mise en forme de la coiffure selon les procédés classiques et au séchage.

Une mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de mise en forme de la chevelure consiste à appliquer une composition contenant au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique dans un premier temps, à sécher la chevelure, à mouiller ou rincer immédiatement après séchage la chevelure avec une composition aqueuse contenant au moins un composé cationique et à mettre en forme la coiffure.

L'invention a également pour objet un procédé consistant à appliquer comme composition de rinçage de la chevelure séchée dans le deuxième temps une composition contenant au moins un polymère cationique.

Une autre forme de réalisation consiste à utiliser comme composition de rinçage une composition contenant un polymère cationique et un polymère anionique.

Une autre variante du procédé consiste à utiliser comme composition de rinçage une composition contenant un tensio-actif cationique et un polymère cationique. Enfin, une solution particulièrement intéressante consiste à appliquer dans la composition de rinçage une composition contenant un tensio-actif cationique, un polymère anionique et un polymère cationique, le polymère cationique étant de préférence choisi parmi les polyamino polyamides éventuellement réticulés, les polyammonium quaternaires et les polymères cationiques du groupe 4.

Les polymères particulièrement préférés dans la mise en œuvre de l'invention sont:

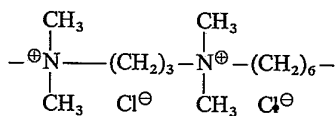
pour les polymères cationiques

— les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle du groupe 1 tels que le produit vendu sous la dénomination GAFQUAT 755,

— les dérivés d'éthers de cellulose cationiques et les dérivés de cellulose cationiques du groupe 2 et notamment les produits vendus sous les dénominations JR 400 et CELQUAT L 200,

— les cyclopolymères du groupe 9 et notamment le produit vendu sous la dénomination MERQUAT 550,

— les polyammonium quaternaires du groupe 10 et notamment le polymère de formule:



— les polyamino polyamides du groupe 5 tels que le polycondensat d'éthylène triamine et d'acide adipique, réticulé avec l'épichlorhydrine à raison de 11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupes

amine secondaire du polyaminoamide,

— les polymères pipéraziniques du groupe 4 tels que le polycondensat d'épichlorhydrine et de pipérazine,

pour les polymères anioniques

— les polymères dérivés d'acide ou d'anhydride maléique tels que le polymère vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425,

— les sels de sodium d'acides polyhydroxy carboxyliques tels que ceux vendus sous la dénomination HYDAGEN F,

— les polymères d'acides acrylique ou méthacrylique tels que ceux vendus sous la dénomination VERSICOL E,

— les polyvinylsulfonates de sodium.

Les polymères amphotères préférés sont les polymères de dialkylaminoalkyle méth(acrylate) ou méth(acrylamide) bétainisés définis ci-dessus.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

Exemple 1:

20	Polyamido polyamine résultant de la condensation de l'acide adipique et de la diéthylène triamine suivie d'une réticulation partielle de l'épichlorhydrine	0,6 g en M.A.
	Copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifié au butanol vendu à la concentration de 50% dans l'éthanol sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la Sté GAF	0,4 g en M.A.
	Chlorure de sodium	4 g
	Eau q.s.p.	100 g
30	pH = 7 avec HCl	

Cette composition est appliquée sur cheveux après shampoing.

Les cheveux sont alors séchés.

Après séchage, on effectue un rinçage à l'eau, procède à la mise en forme des cheveux et les sèche.

Exemple 2:

On applique sur des cheveux propres la lotion de l'exemple 1.

Après quelques minutes de pose, on rince à l'eau, puis on sèche les cheveux.

On remouille les cheveux, on applique alors la composition suivante:

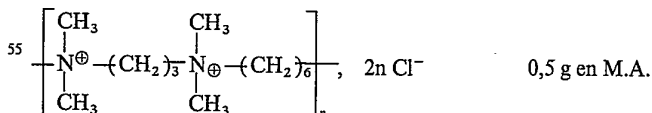
	Cellulose cationique vendue sous la dénomination CELQUAT L 200 par la Société National Starch	0,4 g en M.A.
	Diméthyl-distéarylammonium	0,4 g en M.A.
45	Eau q.s.p.	100 g
	pH = 7 avec NaOH	

Après quelques minutes de pose, on rince à l'eau, procède à la mise en forme de la chevelure et la sèche.

Exemple 3:

On prépare la lotion suivante:

Polymère cationique de formule:



Acide polyacrylique vendu à la concentration

de 25% en matière active sous la dénomination

VERICOL E5 par la Sté ALLIED COLLOIDS

1 g en M.A.

NaCl

4 g

Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.

100 g

pH = 7,2 par l'hydroxyde de sodium

Cette composition est appliquée sur cheveux après shampoing.

Les cheveux sont séchés. Après séchage, on les rince à l'eau et on procède à la mise en forme de la chevelure. Les cheveux séchés après la mise en forme ont une bonne tenue dans le temps.

En rinçant les cheveux séchés traités avec la lotion ci-dessus à l'aide de la composition de l'exemple 2, on constate un très bon démêlage et une bonne tenue des cheveux séchés après mise en forme.

Exemple 4:

On applique sur les cheveux précédemment traités avec la composition de l'exemple 1 la composition suivante:

Polymère résultant de la condensation de diéthylène triamine et d'acide adipique partiellement réticulé par l'épichlorhydrine	1 g
Chlorure d'alkyldiméthylhydroxyéthyl ammonium dans lequel le radical alkyl a 16 à 18 atomes de carbone	0,4 g
Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.	100 g

pH = 7,1 avec l'acide chlorhydrique

Après rinçage, on constate que les cheveux se démêlent très facilement et que la chevelure séchée possède une grande nervosité, de la rigidité et un maintien persistant de deux à trois semaines.

Exemple 5:

On prépare la lotion suivante:

Polyvinylsulfonate de sodium	0,4 g en M.A.
Polycondensat d'épichlorhydrine et de pipérazine d'un poids moléculaire de 1500 à 2000	1 g en M.A.
NaCl	4 g
Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.	100 g

pH = 8,35 avec l'acide chlorhydrique
Cette composition est appliquée sur cheveux propres après le shampooing, rincée et séchée. La chevelure devient rigide.

On rince la chevelure séchée à l'eau et on la met en forme. On constate après séchage une très bonne tenue dans le temps et un bon démêlage.

Exemple 6:

On applique sur les cheveux traités à l'aide de la composition de l'exemple 5 la composition suivante:

Chlorure d'alkyldiméthylhydroxyéthyl ammonium (le radical alkyl a 16 à 18 atomes de carbone)	0,4 g
Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.	100 g

pH = 6,1 avec l'acide chlorhydrique
On constate que le démêlage des cheveux mouillés est très facile et que la chevelure sèche est rigide et nerveuse.

Exemple 7:

On applique sur cheveux propres la mousse délivrée par la composition suivante conditionnée en aérosol:

Cellulose quaternisée vendue sous la dénomination CELQUAT L 200 par la Société NATIONAL STARCH	0,6 g en M.A.
Copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifié par le butanol et vendu à la concentration de 50% en M.A. dans l'éthanol par la Société G.A.F. sous la dénomination GANTREZ ES 425	0,4 g en M.A.
Ethanol	6 g
Eau, conservateur q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 7,5 avec l'acide chlorhydrique.

Cette composition est pressurisée en utilisant 90 g% de la composition pour 10 g% de propulseur qui est un mélange de Fréons 12 et 114 dans des proportions 50/50 en poids.

Après rinçage et séchage durant quelques minutes sous casque, les cheveux se durcissent.

On applique alors sur cheveux humides la composition suivante:

Dérivé de silicone vendu à la concentration de 35% M.A. sous la dénomination Emulsion cationique DC 929 par la Société DOW CORNING	1 g en M.A.
--	-------------

Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un poids moléculaire de 1 000 000 commercialisé sous le nom GAFQUAT 755 par la Société GENERAL ANILINE

	0,3 g en M.A.
5 Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 7 avec l'hydroxyde de sodium.

Après rinçage, on constate que les cheveux sont très doux et se démêlent facilement.

La chevelure séchée a du corps.

Exemple 8:

On applique sur cheveux sales la composition suivante se présentant sous forme de lotion:

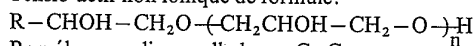
Copolymère acide adipique/diméthylaminohydroxy propyl/diéthylène triamine vendu sous la dénomination CARTARETINE F4 par la Société SANDOZ	1,2 g en M.A.
Copolymère anhydride maléique/méthylvinyléther vendu sous la dénomination GANTREZ AN 119 par la Société G.A.F.	0,6 g en M.A.
Ethanol	5 g
Eau, conservateur, colorant q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 8,6 avec l'hydroxyde de sodium.

Après rinçage et séchage, les cheveux se durcissent.

25 On lave alors la chevelure à l'aide de la composition: Cellulose quaternisée vendue sous la dénomination JR 400 par la Société UNION CARBIDE	1 g en M.A.
---	-------------

Tensio-actif non ionique de formule:



30 R: mélange radical alkyles en C ₃ -C ₁₂ n: représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5	10 g en M.A.
--	--------------

Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.

Le pH est ajusté à 6 avec de l'hydroxyde de sodium.

35 Cette composition appliquée sur la chevelure développe une mousse abondante qui s'élimine facilement.	
--	--

Les cheveux humides se démêlent très facilement, les cheveux séchés sont nerveux, gonflants et rigides.

Exemple 9:

On applique sur cheveux propres la composition suivante se présentant sous forme de gel:

Copolymère anhydride maléique/méthylvinyléther vendu sous la dénomination GANTREZ AN 149 par la Société G.A.F.	2,5 g en M.A.
Polycondensat d'épichlorhydrine, de pipérazine et de diglycolamine	0,9 g en M.A.
Eau, colorant, conservateur q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 7,2 avec l'hydroxyde de sodium. Après séchage, la chevelure est durcie.

On applique alors une mousse délivrée par la composition suivante conditionnée en aérosol:

Chlorure de distéaryldiméthylammonium	1,5 g en M.A.
Dérivé de protéine quaternisée vendue sous la dénomination LEXEIN CP 125 par la Société INOLEX	0,65 g en M.A.
Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 6,3 avec l'hydroxyde de sodium.

60 Cette composition est pressurisée à raison de 90 g% de composition pour 10 g% de propulseur constitué par un mélange de Fréon 12 et de Fréon 114 dans des proportions 50/50 en poids.	
--	--

Après rinçage, les cheveux se démêlent facilement, la chevelure séchée est brillante, nerveuse et gonflante.

Exemple 10:

On applique sur cheveux propres la composition suivante conditionnée sous forme de spray:

Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un poids moléculaire de 1 000 000 commercialisé sous le nom de GAFQUAT 755 par la Société GENERAL ANILINE

0,8 g en M.A.

Terpolymère d'acétate de vinyle carboxylé vendu sous la dénomination Resine 28 29 30 par la Société NATIONAL STARCH

0,4 g en M.A.

Ethanol

4 g

Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.

100 g

Le pH est ajusté à 6,9 avec l'hydroxyde de sodium. Cette composition est pressurisée à raison de 50 g% de composition pour 50 g% de Fréon 12.

Après séchage, on applique sur cheveux humides la composition suivante se présentant sous forme de gel:

Copolymère de chlorure de diméthylallyl-ammonium et d'acrylamide de PM > 500 000 sous la dénomination MERQUAT 550 par la Société MERCK

0,25 g

Polycondensat d'oxyde d'éthylène et de propylène glycol de PM moyen 14 000 vendu sous la dénomination PLURONIC F108 par la Société UGINE KUHLMANN

10 g en M.A.

Eau, parfum, conservateur, colorant q.s.p.

100 g

Le pH est ajusté à 4,6 avec l'hydroxyde de sodium.

Exemple 11:

On applique sur cheveux sales un gel de composition:

Polymère amphotère vendu sous la dénomination AMPHOSSET par la Société MITSUBISHI PETRO-CHEMICAL (produit à 50% dans l'éthanol)

0,3 g en M.A.

Acide poly(hydroxycarboxylique) partiellement neutralisé vendu sous la dénomination d'HYDAGEN F par la Société HENKEL

0,7 g en M.A.

Copolymère éthylène/anhydride maléique vendu sous la dénomination EMA 91 par la Société MONSANTO

2 g en M.A.

Eau, parfum, conservateur, colorant q.s.p.

100 g

Le pH est ajusté à 6,4 avec l'hydroxyde de sodium.

Après séchage, on lave les cheveux à l'aide de la composition suivante:

Alkyléther de glucoside vendu à 30% M.A. sous la dénomination TRITON CG 110 par la Société SEPPIC

10 g en M.A.

Cétyldiméthylamine oxyde vendu à 30% M.A. sous la dénomination AMMONYX Co. par la Société ONYX

1 g en M.A.

Chlorure de distéaryldiméthylammonium

0,3 g en M.A.

Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.

100 g

Le pH est ajusté à 7,6 avec l'hydroxyde de sodium.

Exemple 12:

On applique sur cheveux sales une mousse de composition:

Copolymère méthylvinylether/anhydride maléique monoestérifié par le butanol vendu à la concentration de 50% en M.A. dans l'éthanol par la Société G.A.F. sous la dénomination GANTREZ ES 425

1 g en M.A.

Agent tensio-actif de formule:

$R-CHOH-CH_2-O-(CH_2CHOH-CH_2-O)_n-H$

R: mélange de radicaux alkyles en C_9-C_{12}

n: représente une valeur statistique moyenne

d'environ 3,5

0,5 g en M.A.

Eau, parfum, conservateur q.s.p.

100 g

Le pH est ajusté à 7,5 avec l'hydroxyde de sodium.

On pressurise cette composition à raison de 90 g% de composition pour 10 g% de propulseur constitué par un mélange 50/50 de Fréon 12 et de Fréon 114.

Après quelques minutes et séchage, on lave la chevelure à l'aide de la composition suivante:

Agent tensio-actif de formule:

$R-CHOH-CH_2O-(CH_2OHCH_2O)_n-H$

R: mélange de radicaux alkyles en C_9-C_{12}

n: représente une valeur statistique moyenne

d'environ 3,5

10 g en M.A.

Dérivé de cellulose quaternisée vendu sous la dénomination JR 400 par la Société UNION CARBIDE

1 g en M.A.

Chlorure de sodium

4 g en M.A.

Eau, parfum, colorant, conservateur q.s.p.

100 g

Le pH est ajusté à 7,5 avec l'hydroxyde de sodium.

Après rinçage, les cheveux sont séchés, mouillés et mis en forme.