

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.12.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.10.10 Bulletin 10/42.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : LAGRANGE ALAIN et HERCOUET  
LEILA.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT UN CORPS GRAS ET UN ACTIF LIPOSOLUBLE, PROCEDE DE TRAITEMENT  
LA METTANT EN OEUVRE.

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition de  
traitement des fibres kératiniques humaines, non colorante  
et non oxydante, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans  
un milieu cosmétiquement acceptable :

- (a) au moins 25 % en poids d'un ou plusieurs corps gras
- (b) un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les ten-  
sioactifs non ioniques, anioniques ou amphotères;
- (c) une ou plusieurs espèces cationiques non filtrantes
- (d) un ou plusieurs agents bénéfiques liposolubles diffé-  
rents des corps gras a);

Elle concerne de plus un procédé de traitement la met-  
tant en oeuvre.



**COMPOSITION COMPRENANT UN CORPS GRAS ET UN ACTIF LIPOSOLUBLE,  
PROCEDE DE TRAITEMENT LA METTANT EN ŒUVRE**

La présente invention a pour objet une composition de traitement des matières  
5 kératiniques humaines non colorante, non oxydante, et comprenant une teneur  
élevée en corps gras et un ou plusieurs agents bénéfiques liposolubles. L'invention  
concerne également un procédé de traitement des matières kératiniques la mettant  
en œuvre.

10 Il est bien connu qu'il existe un besoin de traiter les matières kératiniques, telles  
que la peau, les ongles, les poils, les cils et les cheveux, qui ont été dégradées par  
les traitements mécaniques ou physiques (peignages, brushings..) ou chimiques  
(colorations, décolorations, permanentes, transpirations, pollutions....) ou par les  
intempéries (soleil, pluies, bains...).

15 Il existe aussi un besoin de protéger lesdites matières des effets néfastes  
mentionnés ci-dessus.

De nombreux actifs ont été proposés à ces fins mais malheureusement leur  
efficacité est limitée.

20 Le besoin de disposer de compositions efficaces dans les optiques sus-  
mentionnées perdure donc.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet  
une composition de traitement des matières kératiniques humaines, non colorante et  
non oxydante, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement  
25 acceptable :

- (a) au moins 25 % en poids d'un ou plusieurs corps gras ;
- (b) un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les tensioactifs non-ioniques,  
anioniques ou amphotères ;
- (c) une ou plusieurs espèces cationiques non filtrantes ;
- 30 (d) un ou plusieurs agents bénéfiques liposolubles différents des corps gras a).

Elle concerne également un procédé de traitement des matières kératiniques  
humaines consistant à mettre en œuvre la composition précitée.

35 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus  
clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un  
domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

Les matières kératiniques humaines traitées par le procédé selon l'invention sont de préférence les cheveux.

5 Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention n'est ni colorante ni oxydante.

Plus particulièrement, la composition ne comprend pas de colorant direct, de précurseur de colorant d'oxydation (base d'oxydation et coupleur) ou tout autre composé qui par réaction, donne une espèce colorée dans la composition ou sur les fibres, utilisés habituellement pour la coloration des fibres kératiniques humaines ou bien, si elle en comprend, leur teneur totale ne dépasse pas 0,005 % en poids par rapport au poids de la composition. En effet, à une telle teneur, seule la composition serait teintée, c'est-à-dire qu'on n'observerait pas d'effet de coloration des fibres kératiniques.

15 On rappelle que les précurseurs de colorants d'oxydation, bases d'oxydation et coupleurs, sont des composés peu ou non colorés qui par une réaction de condensation en présence d'un agent oxydant, donnent une espèce colorée. Quant aux colorants directs, ces composés sont colorés et présentent une certaine affinité pour les fibres kératiniques.

20 La composition selon l'invention est de plus non oxydante. En d'autres termes, elle ne comprend pas d'agent oxydant. Plus particulièrement, la composition est dépourvue d'agent oxydant chimique comme les peroxydes, les composés organiques peroxygénés, les ferricyanures ou encore les sels peroxygénés (comme les persulfates, perborates, etc.), ainsi que d'agent oxydant enzymatique, que celui-ci aie une action oxydante directe d'un composé ou bien qu'il produise un agent oxydant.

30 Les compositions de l'invention possèdent une efficacité accrue avec un dépôt du composé liposoluble bénéfique plus important et plus régulier sur les matières kératiniques.

Comme indiqué auparavant, la composition de coloration selon l'invention comprend au moins 25 % en poids d'un ou plusieurs corps gras.

35 Par corps gras, on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonées comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par

40

exemple le chloroforme, l'éthanol, le benzène, l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

Selon l'invention, les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux à température ambiante et à pression atmosphérique.

5 Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les alcanes inférieurs en  $C_6$ - $C_{16}$ , les huiles non siliconées d'origine animale, végétale minérale ou synthétique, les alcools gras, les acides gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les cires non siliconées, les silicones.

10 Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-

15 liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non. En ce qui concerne les alcanes inférieurs en  $C_6$ - $C_{16}$ , ces derniers sont linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le dodécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane.

20 Comme huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène.
- les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les
- 25 huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité.
- 30 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, de plus de 16 atomes de carbone, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®.
- les huiles fluorées comme le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3
- 35 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de "FLUTEC® PC1" et "FLUTEC® PC3" par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de "PF 5050®" et "PF 5060®" par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination
- 40 "FORALKYL®" par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-

trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination "PF 5052®" par la Société 3M.

5 Les alcools gras convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 8 à 30 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

10

Les acides gras utilisables dans le cadre de l'invention, sont plus particulièrement choisis parmi les acides carboxyliques, saturés ou insaturés, comportant de 6 à 30 atomes de carbone, en particulier de 9 à 30 atomes de carbone. Ils sont avantageusement choisis parmi l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et l'acide isostéarique.

15

En ce qui concerne les esters d'acide gras et/ou d'alcools gras, avantageusement différents des triglycérides mentionnés ci-dessus ; on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en  $C_1$ - $C_{26}$  et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en  $C_1$ - $C_{26}$ , le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.

20

Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en  $C_{12}$ - $C_{15}$  ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, de mirystyle, de stéaryle le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

30

35

Toujours dans le cadre de cette variante, on peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en  $C_4$ - $C_{22}$  et d'alcools en  $C_1$ - $C_{22}$  et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en  $C_2$ - $C_{26}$ .

40

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprinate de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisononate de diéthylène glycol ; et les distéarates de polyéthylène glycol.

Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle, d'isopropyle, de myristyle, de cétyle, de stéaryle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononanoate d'isononyl, l'octanoate de cétyle.

La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en  $C_6$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_{12}$ - $C_{22}$ . Il est rappelé que l'on entend par « sucre », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides.

Comme sucres convenables, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.

Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en  $C_6$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_{12}$ - $C_{22}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Les esters selon cette variante peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.

Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonates, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.

Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono- ou di- oléate, stéarate, béhénate, oléopalmitate, linoléate, linolénate, oléostéarate, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose.

On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.

On peut aussi citer à titre d'exemples d'esters ou de mélanges d'esters de sucre d'acide gras :

- 5        -les produits vendus sous les dénominations F160, F140, F110, F90, F70, SL40 par la société Crodesta, désignant respectivement les palmito-stéarates de sucrose formés de 73 % de monoester et 27 % de di- et tri-ester, de 61 % de monoester et 39 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 52 % de monoester et 48 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 45 % de monoester et 55 % de di-, tri-, et tétra-ester, de 39 % de monoester et 61
- 10       % de di-, tri-, et tétra-ester, et le mono-laurate de sucrose;
- les produits vendus sous la dénomination Ryoto Sugar Esters par exemple référencés B370 et correspondant au béhénate de saccharose formé de 20 % de monoester et 80 % de di-triester-polyester;
- le mono-di-palmito-stéarate de sucrose commercialisé par la société
- 15       Goldschmidt sous la dénomination Tegosoft® PSE.

La cire ou les cires non siliconées sont choisies notamment parmi la cire de Carnauba, la cire de Candelila, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou

20       les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société BERTIN (France), les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention sont notamment les cires marines telles que celle vendue par la Société SOPHIM sous la référence M82, les cires de polyéthylène ou de

25       polyoléfines en général.

Les silicones utilisables dans les compositions cosmétiques de la présente invention, sont des silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, ayant une viscosité de

30        $5.10^{-6}$  à  $2,5m^2/s$  à  $25^{\circ}C$  et de préférence  $1.10^{-5}$  à  $1m^2/s$ .

Les silicones utilisables conformément à l'invention peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

De préférence, la silicone est choisie parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polysiloxanes organo-modifiés comportant

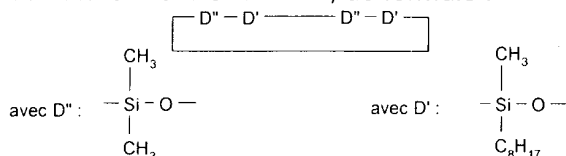
35       au moins un groupement fonctionnel choisi parmi les groupements poly(oxyalkylène), les groupements aminés et les groupements alcoxy.

Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C, et plus particulièrement encore parmi:

- (i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

- On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE® FZ 3109 commercialisée par la société UNION CARBIDE, de formule :



- On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

- (ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à 25° C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles, des gommes et des résines de polydialkylsiloxanes, des polyorganosiloxanes modifiés par les groupements organofonctionnels ci-dessus ainsi que leurs mélanges.

- Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;

- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité  $60\,000\text{ mm}^2/\text{s}$  ;
- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

5 On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de diméthiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société  
10 GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ) siloxanes.

Les gommages de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydialkylsiloxanes, de préférence des polydiméthylsiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les  
15 silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécane ou leurs mélanges.

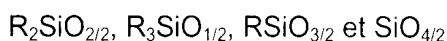
Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

20 - les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou diméthiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;

- les mélanges d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique tel  
25 que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

- les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement  
30 d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de  $20\text{ m}^2/\text{s}$  et d'une huile SF 96 d'une viscosité de  $5 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ . Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

35 Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les motifs :



dans lesquelles R représente un alkyl possédant 1 à 16 atomes de carbone. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R  
40 désigne un groupe alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , plus particulièrement méthyle.

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

- 5 On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou  
10 plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

Outre, les silicones décrites ci-dessus les silicones organomodifiées peuvent être des polydiaryl siloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-  
15 arylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment.

Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de  $1.10^{-5}$  à  $5.10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits  
20 commercialisés sous les dénominations suivantes :

- . les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- . les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- 25 . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- 30 - des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl ( $\text{C}_{12}$ )-méthicone copolyol commercialisée par la  
35 société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés  
40 substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

- des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT.

De préférence, les corps gras ne comprennent pas de motif oxyalkylé en C<sub>2</sub>-  
5 C<sub>3</sub> ni de motif glycérolé.

Plus particulièrement, les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux à température ambiante et à pression atmosphérique.

De préférence, le corps gras est un composé liquide à la température de 25°C  
10 et à la pression atmosphérique.

Les corps gras sont de préférence choisis parmi les alcanes inférieurs en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, les huiles non siliconées d'origine végétale, minérales ou synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones, ou leurs mélanges.

15 De préférence, le corps gras est choisi parmi l'huile de vaseline, les polydécènes, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras liquides, ou leurs mélanges.

La composition selon l'invention comprend au moins 25 % de corps gras. La composition selon l'invention présente plus particulièrement une teneur en corps gras  
20 allant de 25 à 80 % en poids, encore plus préférentiellement de 25 à 65 %, mieux de 30 à 55 % en poids par rapport au poids de la composition.

La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques ou amphotères.  
25

Les tensioactifs anioniques sont plus spécialement choisis parmi les sels (en particulier sels de métaux alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de métaux alcalino-terreux comme le magnésium) des composés suivants :

- 30 - les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylaryl-polyéthersulfates, monoglycérides sulfates ;
- les alkylsulfonates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ;
- les alkylphosphates, les alkylétherphosphates ;
- 35 - les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ;
- les alkylsulfoacétates ;
- les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates ;
- les sels d'acides gras tels que les acides oléique, ricinoléique, palmitique,  
40 stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ;
- les sels d'acides d'alkyl D galactoside uroniques ;

- les acyl-lactylates ;
- les sels des acides alkyléther carboxyliques polyoxyalkylénés, des acides alkylaryléther carboxyliques polyoxyalkylénés, des acides alkylamidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène ;
- et leurs mélanges.

Il est à noter que le radical alkyle ou acyle de ces différents composés comporte avantageusement de 6 à 24 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryle désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle.

Les tensioactifs non ioniques sont plus particulièrement choisis parmi les tensioactifs non ioniques mono ou poly- oxyalkylénés, mono- ou poly- glycérolés. Les motifs oxyalkylénés sont plus particulièrement des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, ou leur combinaison, de préférence oxyéthylénés.

A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques oxyalkylénés, on peut citer :

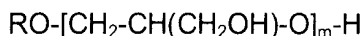
- les alkyl( $C_8$ - $C_{24}$ )phénols oxyalkylénés,
- les alcools en  $C_8$ - $C_{30}$ , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés,
- les amides, en  $C_8$ - $C_{30}$ , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, oxyalkylénés,
- les esters d'acides en  $C_8$ - $C_{30}$ , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de polyéthylèneglycols,
- les esters d'acides en  $C_8$ - $C_{30}$ , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés,
- les huiles végétales oxyéthylénées, saturées ou non,
- les condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, entre autres, seuls ou en mélanges.

Les tensioactifs présentant un nombre de moles d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 50 de préférence entre 2 et 30. De manière avantageuse, les tensioactifs non ioniques ne comprennent pas de motifs oxypropylénés.

Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les tensioactifs non ioniques oxyalkylénés sont choisis parmi les alcools en  $C_8$ - $C_{30}$ , oxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides en  $C_8$ - $C_{30}$ , saturés ou non, linéaires ou ramifiés, et de sorbitol polyoxyéthylénés comprenant de 1 à 100 moles d'oxyde d'éthylène.

A titre d'exemple de tensioactifs non ioniques mono- ou poly- glycérolés, on utilise de préférence les alcools en  $C_8$ - $C_{40}$ , mono- ou poly- glycérolés.

En particulier, les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> mono- ou poly- glycérolés correspondent à la formule suivante :



dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, et m représente un nombre allant de 1 à 30 et de préférence de 1 à 10.

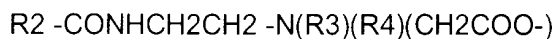
A titre d'exemple de composés convenables dans le cadre de l'invention, on peut citer, l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool laurique à 1,5 moles de glycérol, l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (Nom INCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

L'alcool peut représenter un mélange d'alcools au même titre que la valeur de m représente une valeur statistique, ce qui signifie que dans un produit commercial peuvent coexister plusieurs espèces d'alcools gras polyglycérolés sous forme d'un mélange.

Parmi les alcools mono- ou poly-glycérolés, on préfère plus particulièrement utiliser l'alcool en C<sub>8</sub>/C<sub>10</sub> à une mole de glycérol, l'alcool en C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub> à 1 mole de glycérol et l'alcool en C<sub>12</sub> à 1,5 mole de glycérol.

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus 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, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycines et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> provenant par exemple d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement 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  $2$ ,

$\text{X}'$  désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$  ou un atome d'hydrogène

$\text{Y}'$  désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{SO}_3\text{H}$

$\text{R}_2'$  désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, en  $\text{C}_5-\text{C}_{20}$  d'un acide

- 5  $\text{R}_9-\text{COOH}$  présent par exemple dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{11}$  ou  $\text{C}_{13}$ , un radical alkyle en  $\text{C}_{17}$  et sa forme iso, un radical  $\text{C}_{17}$  insaturé.

- Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.
- 10

- A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.
- 15

De préférence, le tensioactif présent dans la composition est un tensioactif non ionique.

20

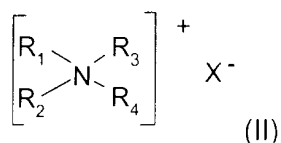
La teneur en tensioactifs non-ioniques, anioniques ou amphotères dans la composition représente plus particulièrement de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

- 25 Il est précisé que l'espèce cationique présente dans la composition n'est pas filtrante c'est-à-dire qu'elle ne présente pas un maximum d'absorption dans l'UVA ou l'UVB.

Cette espèce cationique est choisie parmi les tensioactifs cationiques ou les polymères cationiques.

- 30 Parmi les tensioactifs cationiques convenant à la présente invention, on peut citer notamment :

(i) les sels d'ammonium quaternaires de formule (II) suivante :



- 35 dans laquelle

$\text{X}^-$  est un anion et

(1) les radicaux  $\text{R}_1$  à  $\text{R}_3$ , identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, de préférence alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , ou un radical aryle ou

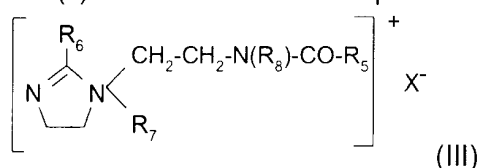
alkylaryle, le radical alkyle étant éventuellement porteur d'un groupement alcoxy, alkylamide,

R<sub>4</sub> désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> ; ou

- (2) les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, de préférence alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou un radical que aryle ou alkylaryle, le radical alkyle étant éventuellement porteur d'un groupement alcoxy, alkylamide ou hydroxyalkyle, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>, ledit radical comprenant éventuellement au moins une fonction ester ou amide ;

(ii) les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolium de formule (III) suivante :



dans laquelle

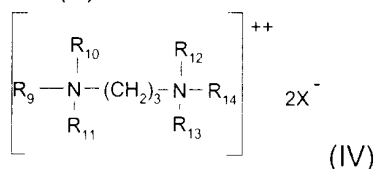
R<sub>5</sub> représente un radical alcényle ou alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>,

- 15 R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical alcényle ou alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>,

R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

X est un anion ;

- 20 (iii) les sels de diammonium quaternaire de formule (IV) :

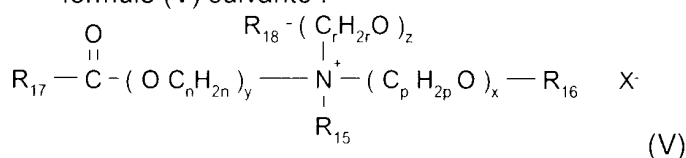


dans laquelle

R<sub>9</sub> désigne un radical alkyle ou alcényle en C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>,

- 25 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et X est un anion ;

(iv) les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- 30 • R<sub>15</sub> est choisi parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dihydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- R<sub>16</sub> est choisi parmi le radical R<sub>19</sub>-CO-, un radical R<sub>20</sub> alkyle ou alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> linéaire ou ramifié, un atome d'hydrogène,

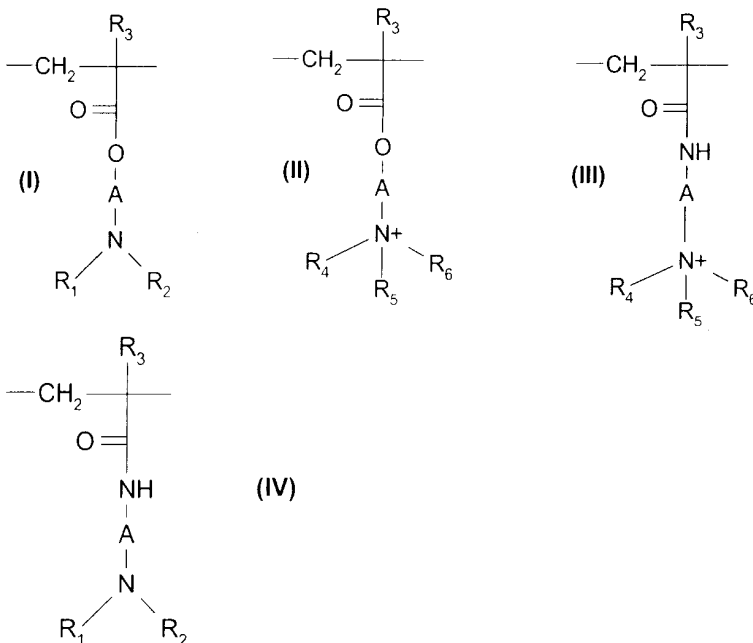
- $R_{18}$  est choisi parmi le radical  $R_{21}$ -CO-, un radical  $R_{22}$  alkyle ou alcényle en  $C_1$ - $C_6$  linéaires ou ramifiés, un atome d'hydrogène,
- $R_{17}$ ,  $R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle ou alcényle en  $C_{12}$ - $C_{22}$ , linéaires ou ramifiés ;
- 5 •  $n$ ,  $p$  et  $r$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- $y$  est un entier valant de 1 à 10 ;
- $x$  et  $z$ , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- $X^-$  est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;
- sous réserve que la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 15, que lorsque  $x$  vaut 0 alors
- 10  $R_{16}$  désigne  $R_{20}$  et que lorsque  $z$  vaut 0 alors  $R_{18}$  désigne  $R_{22}$  ;
- (v) ou leurs mélanges.

Lorsque l'espèce cationique est un tensioactif, celui-ci est plus particulièrement choisi parmi les composés (i).

15

Lorsque l'espèce cationique est un polymère cationique, celui-ci est choisi parmi :

- (1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:
- 20



dans lesquelles:

- $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $CH_3$ ;
- 25  $A$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$ - $C_6$ , de préférence en  $C_2$ - $C_3$  ou un groupe hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{18}$  ou un radical benzyle, et de préférence un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ;

$R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , et de préférence méthyle ou éthyle;

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

- 5 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ( $C_1$ - $C_4$ ), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le
- 10 vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un holo-génure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination Hercofloc par la société Hercules,
- 15 - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium décrits par exemple dans EP 80976 et vendus sous la dénomination Bina Quat P 100 par la société Ciba Geigy,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium vendu sous la dénomination Reten par la société Hercules,
- 20 - 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 dans FR 2077143 et FR 2393573,
- 25 - les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination Gaffix VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination Styleze CC 10 par ISP,
- 30 - les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "Gafquat HS 100" par la société ISP ;
- et les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl( $C_1$ - $C_4$ ) trialkyl( $C_1$ - $C_4$ ) ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du
- 35 diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé
- 40 acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl 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<sup>®</sup> SC 92" par la Société Ciba. 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  
 5 sont commercialisées sous les noms de "Salcare<sup>®</sup> SC 95 " et "Salcare<sup>®</sup> SC 96" par la Société Ciba.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans FR 1492597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M)  
 10 par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans US 4131576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthyl-ammonium, de diméthyl-diallylammonium.

20 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 non cellulosiques décrits dans les brevets US 3 589 578 et 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 chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de Jaguar C13S, Jaguar C15, Jaguar C17 ou Jaguar C162 par la société Meyhall.

30 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux 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 FR 2162025 et FR  
 35 2280361.

(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 d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une  
 40

bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, 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 polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2252840 et FR 2368508 ;

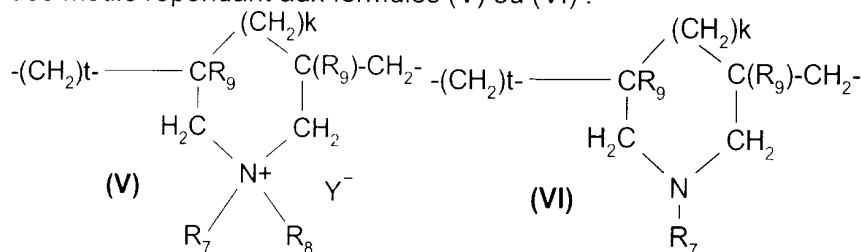
Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylamino-hydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1583363.

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.

(7) 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 en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant 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 US 3227615 et US 2961347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57", "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules.

(8) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, un groupement amidoalkyle dont l'alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent encore désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement

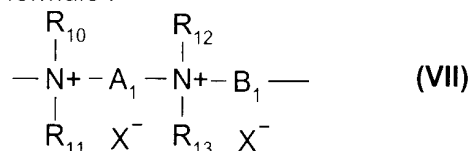
hétérocyclique, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ;  $R_7$  et  $R_8$  indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle en  $C_1-C_4$  ;  $Y^-$  est un anion organique ou minéral tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans

5 FR 2080759 et FR 2190406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Nalco (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et

10 d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "Merquat 550".

(9) Les polymère de diammonium quaternaires contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule dans laquelle :

- 15  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques en  $C_1-C_6$  ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques dont le radical alkyle est en  $C_1-C_4$ , ou bien  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou
- 20 bien  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-CO-O-R_{14}-D$  ou  $-CO-NH-R_{14}-D$  où  $R_{14}$  est un alkylène et  $D$  un groupement ammonium quaternaire ;
- $A_1$  et  $B_1$  représentent des groupements polyméthyléniques en  $C_2-C_6$  linéaires ou ramifiés, saturés ou non, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne
- 25 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;
- $A_1$ ,  $R_{10}$  et  $R_{12}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont
- 30 rattachés un cycle pipérazinique ;
- en outre si  $A_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $B_1$  peut également désigner un groupement  $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$  dans lequel  $n$  allant de 1 à 6 et  $D$  désigne un groupement ammonium quaternaire :
- 35 a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où  $Z$  désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :
- $-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$  ;  $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$  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 ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;

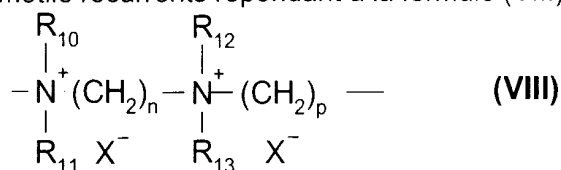
d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

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

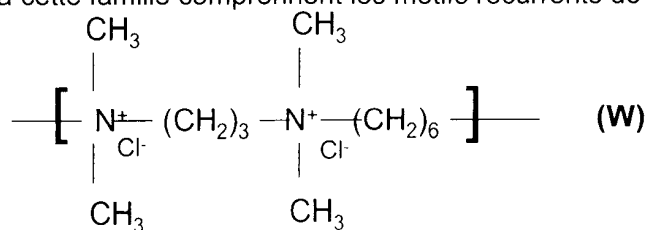
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans FR 2320330, FR 2270846, FR 2316271, FR 2336434, FR 2413907, US 2273780, US 2375853, US 2388614, US 2454547, US 3206462, US 2261002, US 2271378, US 3874870, US 4001432, US 3929990, US 3966904, US 4005193, US 4025617, US 4025627, US 4025653, US 4026945 et US 4027020.

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

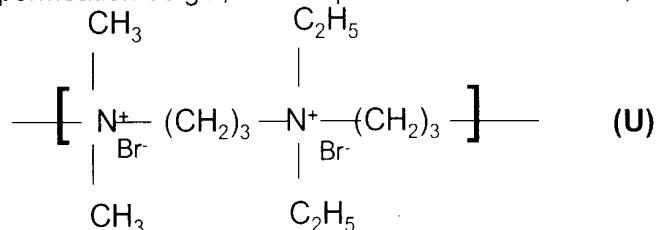


dans laquelle  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 6 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

De manière encore plus avantageuse, les polymères cationiques correspondant à cette famille comprennent les motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :

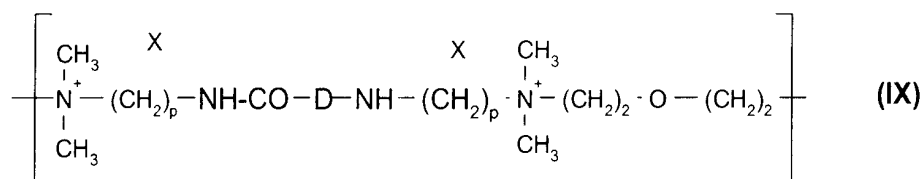


et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

(10) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $\text{X}^-$  est un anion.

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4157388, US 4702906, US 4719282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 122324.

10 Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(11) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

15 (12) Les polylysines, qui correspondent plus particulièrement à la condensation de plusieurs acides aminés lysine.

A titre d'exemple de polylysine, on peut citer :

- l'épsilon poly-L-lysine (N=5) vendu par CHISSO CORPORATION qui est une solution à 5% de polylysine dans l'eau ;

20 - le produit polylysine 10 % solution M Grade de CHISSO CORPORATION qui est une solution à 10% de polylysine dans l'eau ;

- le produit polylysine 25% solution de CHISSO CORPORATION qui est une solution à 25% de polylysine dans l'eau ;

25 - le produit polylysine 50 % de CHISSO CORPORATION qui est un mélange 50/50 de polylysine (N=25 à 30) avec de la dextrine.

Selon un mode de réalisation particulier, la polylysine peut être une polylysine modifiée, par exemple une polylysine à chaîne grasse comme décrit dans la demande FR 2889448, une polylysine à fonction guanidine ou biguanidine comme décrit dans la demande FR 2851465, une polylysine thiolée comme décrit dans la demande FR2853533.

La polylysine peut être sous forme de sels organiques ou inorganiques.

35 Les sels d'addition avec un acide sont par exemple les sels d'acide chlorhydrique ou bromhydrique ou sulfurique ou citrique ou succinique ou tartrique ou lactique ou paratoluènesulfonique ou phosphorique ou acétique ou les sels d'acides gras comme les acides linoléique, oléique, palmitique, stéarique, béhénique et 18-méthyleicosanoïque.

Les sels d'addition avec une base sont par exemple les sels de sodium,

calcium, et les sels d'hydroxyalkylamines comme par exemple la N-méthylglucamine, l'aminopropanediol ou la triéthanolamine.

(13) Les polyéthylèneimines

(14) Les polyvinylformamides partiellement hydrolysés.

5

Parmi les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on met en œuvre plus avantageusement les polymères des familles (1), (2), (3), (4), (8), (9) ou leurs mélanges. De préférence, les polymères cationiques mis en œuvre sont choisis parmi les familles (1),(8) et (9) et encore plus  
10 préférentiellement correspondent à l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium et/ou à un polymère de formule (U) ou (W) précitées ou aux homo ou copolymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ammonium.

15

De préférence l'espèce cationique est un polymère cationique.

La concentration des espèces cationiques utilisables selon la présente invention peut de préférence varier de 0.05 à 15%,encore plus préférentiellement de 0.1 à 10%, mieux de 0.2 à 5% par rapport au poids total de la composition.

20

La composition selon l'invention comprend par ailleurs, un ou plusieurs agents bénéfiques liposolubles.

Au sens de l'invention, on appelle agent bénéfique pour les fibres kératiniques, un agent susceptible notamment de protéger, d'embellir, de conditionner, de traiter  
25 et/ou de maintenir en forme lesdites fibres, et en particulier les cheveux.

En outre, les agents bénéfiques sont dits liposolubles lorsqu'ils présentent à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg), une solubilité dans l'eau inférieure à 5%, plus particulièrement à 1% et de préférence à 0,1% en poids.

30

De préférence les composés liposolubles sont solubles à température ambiante et à pression atmosphérique à plu de 1% et de préférence à plus de 5% dans au moins un des composés suivants :myristate d'isopropyle, huile de vaseline, décaméthylcyclopentasiloxane.

De préférence les composés liposolubles ont un log P supérieur à 0 et de  
35 préférence supérieur à 1. Cette valeur de log P représente de façon classique le coefficient de partage du composé entre l'octanol et l'eau ; La valeur du log P peut être calculée selon la méthode décrite dans l'article de Meylan et Howard »Atom/Fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficient »,J.Pharm.Sci :83-92, 1995. Cette valeur peut être aussi déterminée à  
40 partir de nombreux logiciels disponibles sur le marché qui déterminent la valeur de log P en fonction de la structure d'une molécule. A titre d'exemple, on peut citer le

logiciel Epiwin Version 3.11 de l'agence de l'environnement des Etats-Unis. Cette valeur peut être aussi déterminée expérimentalement.

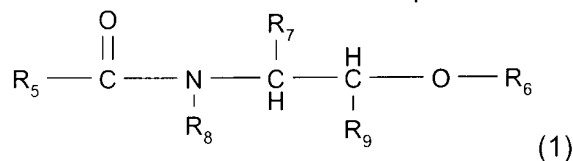
La composition selon l'invention comprend donc un ou plusieurs agents bénéfiques liposolubles de préférence choisis parmi les composés liposolubles ci-

5 dessous ou leurs mélanges :

- Les céramides et les pseudo-céramides,
- Les filtres UV liposolubles
- Les antioxydants et les agents anti-radicaux libres, liposolubles
- Les agents antipelliculaires liposolubles,
- 10 ▫ Les agents régulateurs de séborrée liposolubles,
- Les agents apaisants liposolubles,
- Les vitamines liposolubles

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs céramides  
15 et/ou pseudo-céramides. On peut citer en particulier les céramides des classes I, II, III et V selon la classification de DAWNING, et leurs mélanges.

On peut en particulier mettre en œuvre un composé de formule suivante



dans laquelle :

20 - R<sub>5</sub> désigne :

- soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>5</sub>-C<sub>50</sub>, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, ce ou ces groupement(s) hydroxyle étant éventuellement estérifié(s) par un acide R<sub>10</sub>COOH, R<sub>10</sub> étant un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,  
25 éventuellement mono- ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>, le ou les groupements hydroxyle du radical R<sub>10</sub> pouvant être estérifié(s) par un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>,

- soit un radical R''-(NR-CO)-R', dans lequel R désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> mono- ou polyhydroxylé, préférentiellement monohydroxylé, R' et R'' sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent,  
30

- soit un radical R<sub>11</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, dans lequel R<sub>11</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, p étant un nombre entier variant de 1 à 12 inclusivement ;

- R<sub>6</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthylammonium, dans lesquels  
35 n est un nombre entier variant de 1 à 4 inclusivement et m est un nombre entier variant de 1 à 8 inclusivement ;

- R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>33</sub>, saturé ou insaturé, hydroxylé ou non, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être estérifié(s) par un acide minéral ou par un acide R<sub>10</sub>COOH, R<sub>10</sub> ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être étherifié(s) par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylaminé ou phosphoryléthylammonium, R<sub>7</sub> pouvant également être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> ; R<sub>7</sub> désigne de préférence un radical  $\alpha$ -hydroxyalkyle en C<sub>15</sub>-C<sub>26</sub> dont le groupement hydroxyle peut éventuellement être estérifié par un  $\alpha$ -hydroxyacide en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> ;
- 10 - R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, un radical hydrocarboné en C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement hydroxylé ou un radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>12</sub> dans lequel R<sub>12</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>10</sub>-C<sub>26</sub> ou un radical R<sub>11</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, R<sub>11</sub> désignant un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> et p étant un nombre entier variant de 1 à 12 inclusivement ;
- 15 - R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, éventuellement mono- ou polyhydroxylé, le ou les radicaux hydroxyle pouvant être étherifié(s) par un radical (glycosyle)<sub>n</sub>, (galactosyle)<sub>m</sub>, sulfogalactosyle, phosphoryléthylamine ou phosphoryléthyl-ammonium ;
- sous réserve que lorsque R<sub>7</sub> et R<sub>9</sub> désignent un atome d'hydrogène ou lorsque R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène et R<sub>9</sub> désigne un radical méthyle, alors R<sub>8</sub> ne désigne pas un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou éthyle.

De tels composés sont par exemple :

- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - 25 - le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
  - le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl
  - 30 phytosphingosine,
  - le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
- ou les mélanges de ces composés.

On peut aussi utiliser des mélanges spécifiques tels que par exemple les

35 mélanges de céramide(s) 2 et de céramide(s) 5 selon la classification de DOWNING.

On peut également utiliser les composés de formule (1) pour lesquels R<sub>1</sub> désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> ; R<sub>2</sub> désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ; et R<sub>3</sub> désigne un radical hydrocarboné en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, saturé ou insaturé et de préférence un groupement

40 -CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-CH<sub>3</sub>.

A titre d'exemple, on peut citer le produit constitué d'un mélange de glycoscéramides, vendu sous la dénomination commerciale GLYCOCER par la société WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES.

5 On peut également utiliser les composés de formule (1) décrits dans les demandes de brevet EP-A-0227994, EP-A-0 647 617, EP-A-0 736 522 et WO 94/07844.

De tels composés sont par exemple le QUESTAMIDE H (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide) vendu par la société QUEST, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-  
10 2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .

On peut également utiliser le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine décrit dans la demande de brevet WO94/24097.

15 Les filtres UV liposolubles utilisables dans la présente invention sont de préférence choisis parmi les cinnamates tels que le Parsol MCX, les dibenzoylméthanés tels que le Parsol 1789, les benzophénones telles que l'Uvinul M40, les anthranilates et les salicylates tels que l'Homosalate, les benzyldène camphres tels que le méthylbenzylidénecamphre, les benzalmalonates, les triazines  
20 telles que l'Uvinul T150, les benzimidazoles, les benzoxazoles, les benzotriazoles, les cyanoacrylates tels que l'Uvinul N539.

A titre d'antioxydants et d'agents anti-radicaux libres utilisables dans la présente invention, on peut citer, par exemple les composés ascorbylés liposolubles tels que  
25 les palmitates d'ascorbyle, la t-butylhydroquinone, les flavonoïdes liposolubles et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents antipelliculaires choisis, par exemple, parmi :

30 - la chlorhexidine, la 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoïne, la 1,3-dichloro 5,5-diméthylhydantoïne, la 3-bromo 1-chloro 5,5-diméthylhydantoïne, le N-chlorosuccinimide ;

- les dérivés de 1-hydroxy-2-pyridone tels que, par exemple, le 1-hydroxy-4-méthyl-2-pyridone, le 1-hydroxy-6-méthyl-2-pyridone et le 1-hydroxy-4,6-diméthyl-2-  
35 pyridone ;

- les trihalogénocarbamides ;

- le triclosan ;

- les composés azolés tels que le climbazole, le kétoconazole, le clotrinazole, l'econazole, l'isoconazole et le miconazole b ;

40 - l'allantoïne, les goudrons de houille ou de bois et leurs dérivés en particulier, l'huile de cade, l'acide undécylénique, les allylamines telles que la terbinafine ;

- ou un mélange de ces agents antipelliculaires.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents régulateurs de séborrhée tels que le succinylchitosane,.

5 La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents apaisants tels que l'azulène et l'acide glycyrrhétinique, et leurs mélanges.

Les vitamines liposolubles utilisables selon l'invention sont de préférence choisies parmi la vitamine F, les vitamines D et en particulier les vitamines D2, D3,  
10 D4 et la vitamine E et ses esters tels que l'acétate.

La composition selon l'invention présente plus particulièrement une teneur en actif(s) liposoluble (s) comprise entre 0,01 et 5 % en poids, de préférence entre 0,05 et 2,5 % en poids par rapport au poids de la composition.

15 De préférence la composition ne contient pas de filtre solaire UVA ou UVB.

La composition peut également comprendre un ou plusieurs polymères épaississants.

20 Au sens de la présente invention, on entend par polymère épaississant un polymère qui, introduit à 1% en poids dans une solution aqueuse ou hydroalcoolique à 30 % d'éthanol, et à pH = 7 ou dans une huile choisie parmi l'huile de vaseline, le myristate d'isopropyle ou le cyclopentadiméthylsiloxane, permet d'atteindre une viscosité d'au moins 100 cps, de préférence au moins 500 cps, à 25°C et à un taux  
25 de cisaillement de 1s-1. Cette viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône/plan (Rhéomètre Haake R600 ou analogue).

Les polymères épaississants peuvent être épaississants de la phase aqueuse et/ou de la phase grasse.

Les polymères épaississants peuvent être des polymères anioniques ou non-  
30 ionique ou amphotères, associatifs ou non.

En ce qui concerne les polymères épaississants non associatifs, il est tout d'abord rappelé qu'au sens de la présente invention, les polymères épaississants non associatifs sont des polymères épaississants ne contenant pas de chaîne grasse en C10-C30.

35 Epaississants de la phase aqueuse :

A titre de polymères épaississants de phase aqueuse, on peut citer les polymères épaississants à motifs sucres.

Par motif sucre on entend au sens de la présente invention un motif issu d'un  
40 carbohydrate de formule  $C_n(H_2O)_{n-1}$  ou  $(CH_2O)_n$  pouvant être éventuellement modifié par substitution, et/ou par oxydation et/ou par déshydratation.

Les motifs sucre pouvant entrer dans la composition des polymères épaississants de l'invention sont de préférence issus des sucres suivants : glucose.galactose.arabinose.rhamnose.mannose.xylose.fucose.anhydrogalactose.acide galacturonique.acide glucuronique. acide mannuronique.galactose sulfate anhydrogalactose sulfate

On peut notamment citer à titre de polymères épaississants de l'invention :

-les gommes natives telles que :

a) les exsudats d'arbres ou d'arbustes dont :

.la gomme arabique ((polymère ramifié de galactose, d'arabinose,de rhamnose et d'acide glucuronique)

.la gomme ghatti (polymère issu d'arabinose,de galactose, de mannose, de xylose et d'acide glucuronique)

.la gomme karaya (polymère issu d'acide galacturonique, de galactose, de rhamnose et d'acide glucuronique)

.la gomme tragacanthé (ou adragante) (polymère d'acide galacturonique, de galactose, de fucose, de xylose et d'arabinose)

b)les gommes issues d'algues dont :

.l'agar (polymère issu de galactose et d'anhydrogalactose)

.les alginates (polymères d'acide mannuronique et d'acide glucuronique)

.les carraghénanes et les furcelleranes (polymères de galactose sulfate et d'anhydrogalactose sulfate)

c)les gommes issus de semences ou tubercules dont :

.la gomme de guar (polymère de mannose et de galactose)

-la gomme de caroube (polymère de mannose et de galactose)

-la gomme de fenugrec (polymère de mannose et de galactose)

-la gomme de tamarin (polymère de galactose, de xylose et de glucose)

.la gomme de konjac (polymère de glucose et mannose)

d)les gommes microbiennes dont :

.la gomme de xanthane (polymère de glucose, de mannose acétate, de mannose/acide pyruvique et d'acide glucuronique )

.la gomme de gellane (polymère de glucose partiellement acylé, de rhamnose et d'acide glucuronique)

.la gomme de sclérogucane (polymère du glucose)

e)les extraits de plantes dont :

. la cellulose (polymère du glucose)

.l'amidon (polymère du glucose)

Ces polymères peuvent être modifiés par voie physique ou chimique. A titre de traitement physique on peut citer notamment la température.

A titre de traitements chimiques on peut citer les réactions d'estérification, d'étherification, d'amidification, d'oxydation. Ces traitements permettent de conduire à des polymères qui peuvent être notamment non ioniques, anioniques ou

amphotères.

De préférence ces traitements chimiques ou physiques sont appliqués sur les gommes de guar, les gommes de caroube, les amidons et les celluloses.

Les gommes de guar non-ioniques utilisables selon l'invention peuvent être  
5 modifiées par des groupements hydroxylakyle en C1-C 6.

Parmi les groupements hydroxylakyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent  
10 par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants tel que par exemple des oxydes de propylène avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

Le taux d'hydroxyalkylation varie de préférence de 0,4 à 1,2 et correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommé par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar.

15 De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxylakyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120 par la société RHODIA CHIMIE.

Les molécules d'amidons utilisés dans la présente invention peuvent avoir  
20 comme origine botanique les céréales ou encore les tubercules. Ainsi, les amidons sont par exemple choisis parmi les amidons de maïs, de riz, de manioc, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois.

Les amidons peuvent être modifiés par voie chimique ou physique : notamment  
25 par une ou plusieurs des réactions suivantes : prégélatinisation, oxydation, réticulation, estérification, éthérification, amidification, traitements thermiques.

De manière plus particulière, ces réactions peuvent être réalisées de la façon suivante :

- prégélatinisation en faisant éclater les granules d'amidon (par exemple séchage et cuisson dans un tambour sécheur) ;

30 - oxydation par des oxydants forts conduisant à l'introduction de groupes carboxyle dans la molécule d'amidon et à la dépolymérisation de la molécule d'amidon (par exemple en traitant une solution aqueuse d'amidon par l'hypochlorite de sodium) ;

- réticulation par des agents fonctionnels capables de réagir avec les groupes  
35 hydroxyle des molécules d'amidon qui vont ainsi être liées entre elles (par exemple avec des groupes glyceryl et/ou phosphate) ;

- estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en en C1-C6 (acétyl), hydroxylakylés en C1-C6 (hydroxyéthyl, hydroxypropyl), carboxyméthyl, octénylsuccinique.

40 On peut notamment obtenir par réticulation avec des composés phosphorés des phosphates de monoamidon ( du type Am-O-PO-(OX)<sub>2</sub>), des phosphates de

diamidon ( du type Am-O-PO-(OX)-O-Am) ou même de triamidon (du type Am-O-PO-(O-Am)<sub>2</sub>) ou leurs mélanges (Am signifiant amidon).

X désigne notamment les métaux alcalins (par exemple sodium ou potassium), les métaux alcalinoterreux (par exemple calcium, magnésium), les sels d'ammoniaque, les sels d'amines comme ceux de la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'amino-3 propanediol-1,2, les sels ammoniums issus des aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline.

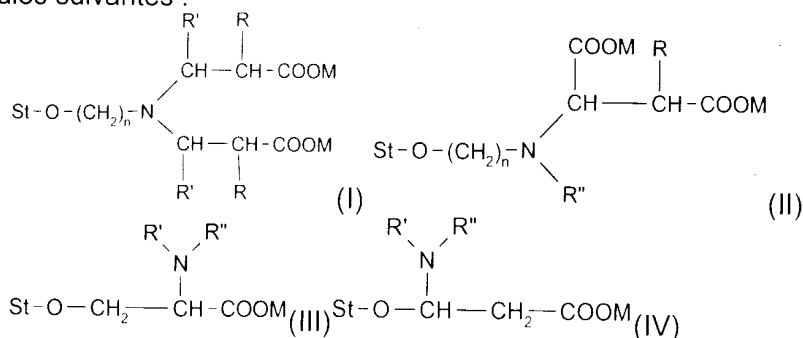
Les composés phosphorés peuvent être par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimetaphosphate de sodium.

On utilisera préférentiellement des phosphates de diamidon ou des composés riches en phosphate de diamidon comme le produit proposé sous les références PREJEL VA-70-T AGGL (phosphate de diamidon de manioc hydroxypropylé gélatinisé) ou PREJEL TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou PREJEL 200 (phosphate de diamidon de manioc acétylé gélatinisé) par la Société AVEBE ou STRUCTURE ZEA de NATIONAL STARCH (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).

Un amidon préféré est un amidon ayant subi au moins une modification voie chimique telle qu'au moins une estérification.

Selon l'invention, on peut aussi utiliser des amidons amphotères, ces amidons amphotères comprennent un ou plusieurs groupements anioniques et un ou plusieurs groupements cationiques. Les groupements anioniques et cationiques peuvent être liés au même site réactif de la molécule d'amidon ou à des sites réactifs différents; de préférence ils sont liés au même site réactif. Les groupements anioniques peuvent être de type carboxylique, phosphate ou sulfate et de préférence carboxylique. Les groupements cationiques peuvent être de type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

Les amidons amphotères sont notamment choisis parmi les composés de formules suivantes :



formules dans lesquelles :

St-O représente une molécule d'amidon,

R, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R', identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un groupement -COOH,

5 n est un entier égal à 2 ou 3,

M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, NH<sub>4</sub>, un ammonium quaternaire ou une amine organique,

10 R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces composés sont notamment décrits dans les brevets US 5,455,340 et US 4,017,460 qui sont inclus à titre de référence.

15 Les molécules d'amidons peuvent être issues de toutes les sources végétales d'amidon telles que notamment le maïs, la pomme de terre, l'avoine, le riz, le tapioca, le sorgho, l'orge ou le blé. On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus. L'amidon est de préférence issu de la pomme de terre.

On utilise particulièrement les amidons de formules (II) ou (III). On utilise plus particulièrement les amidons modifiés par de l'acide 2-chloroéthyl aminodipropionique, c'est à dire les amidons de formule (II) ou (III) dans lesquelles R, 20 R', R'' et M représentent un atome d'hydrogène et n est égal à 2. L'amidon amphotère préféré est un chloroéthylamidodipropionate d'amidon.

Comme indiqué précédemment, les dérivés de celluloses peuvent être notamment anioniques, amphotères ou non-ioniques.

25 Parmi ces dérivés, on distingue les éthers de celluloses, les esters de celluloses et les esters éthers de celluloses.

Parmi les esters de celluloses, on trouve les esters inorganiques de cellulose (nitrates, sulfates ou phosphates de cellulose...), les esters organiques de cellulose (monoacétates, triacétates, amidopropionates, acétatebutyrates, acétatepropionates ou acétatetrimellitates de cellulose....) et les esters mixtes organique/inorganique de 30 cellulose tels que les acétatebutyratesulfates et les acétatepropionatesulfates de cellulose. Parmi les esters éthers de cellulose, on peut citer les phtalates d'hydroxypropylméthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.

Parmi les éthers de cellulose non ioniques, on peut citer les alkylcelluloses telles que les méthylcelluloses et les éthylcelluloses (par exemple Ethocel standard 35 100 Premium de DOW CHEMICAL); les hydroxyalkylcelluloses telles que les hydroxyméthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses(par exemple Natrosol 250 HHR proposé par AQUALON) et les hydroxypropylcelluloses (par exemple Klucel EF d'AQUALON); les celluloses mixtes hydroxyalkyl-alkylcelluloses telles que les hydroxypropyl-méthylcelluloses(par exemple Methocel E4M de DOW CHEMICAL), 40 les hydroxyéthyl-méthylcelluloses, les hydroxyéthyl-éthylcelluloses(par exemple Bermocoll E 481 FQ d'AKZO NOBEL) et les hydroxybutyl-méthylcelluloses.

Parmi les éthers de cellulose anioniques, on peut citer les carboxyalkylcelluloses et leurs sels. A titre d'exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses (par exemple Blanose 7M de la société AQUALON) et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses et leurs sels de sodium.

Parmi les polymères épaississants non associatifs sans motifs sucre utilisables, on peut citer les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliques réticulés, homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide seuls ou en mélanges.

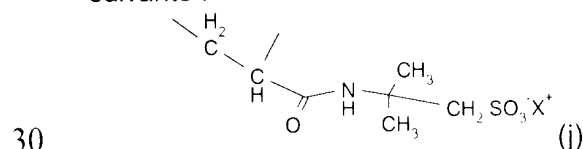
Une première famille de polymères épaississants non associatifs convenable est représentée par les homopolymères d'acide acrylique réticulés.

Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA.

Les polymères épaississants non associatifs peuvent être aussi des copolymères d'acide (méth)acryliques réticulés tels que le polymère vendu sous la dénomination AQUA SF1 par la société NOVEON.

Les polymères épaississants non associatifs peuvent être choisis parmi les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide.

En ce qui concerne ces homopolymères et copolymères, qui peuvent être partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer les polymères comprenant de 90 à 99,9% en poids, par rapport au poids total du polymère, de motifs de formule (j) suivante :



dans laquelle X<sup>+</sup> désigne un cation ou un mélange de cations, ou un proton.

Plus particulièrement les cations sont choisis parmi les métaux alcalins (comme le sodium, le potassium), les ions ammonium substitués ou non par un à trois radicaux alkyle, identiques ou différents, comprenant 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement porteur d'au moins un radical hydroxyle, les cations dérivant de la N-méthyl-glucamine, d'acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine. De préférence, le cation est un ion ammonium ou sodium.

Par ailleurs, le polymère comprend de 0,01 à 10% en poids, par rapport au poids total du polymère, de motifs réticulants provenant d'au moins un monomère ayant au moins deux insaturation éthyléniques (double liaison carbone-carbone).

Les monomères de réticulation ayant au moins deux insaturations éthyléniques sont choisis par exemple parmi l'éther diallylique, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, le (méth)acrylate d'allyle, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le tétrallyl-oxéthanoyle, le di(méth)acrylate de tétra- ou di-éthylèneglycol, la triallylamine, la tétraallyléthylènediamine le triméthylolpropane-diallyléther, le triméthylolpropane triacrylate, le méthylène-bis(méth)acrylamide ou le divinylbenzène, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

Pour plus de détail au sujet de ces polymères, on pourra se reporter au document EP 815828.

Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.

La composition peut de même comprendre, à titre de polymères épaississants non associatifs, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide.

A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST. On pourra notamment se référer aux documents FR 2 416 723, US 2798053 et US 2923692 pour ce qui a trait à la description et à la préparation de tels composés.

Parmi les agents épaississants, on peut aussi les systèmes épaississants à base de polymères associatifs bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique ou amphotère.

Il est rappelé que les polymères associatifs sont des polymères capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

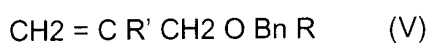
Leur structure chimique comprend plus particulièrement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe.

Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel. A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

5 Parmi les polymères associatifs de type anionique, on peut citer :

10 -(I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther



15 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (V) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

20 Des polymères associatifs anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

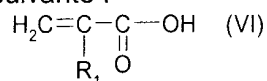
25 Parmi ces polymères associatifs anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (V), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

30 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société CIBA sous les dénominations SALCARE SC80® et SALCARE SC90® qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle

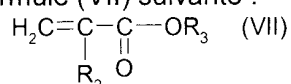
35 et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

-(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (VI) suivante :



- 5        dans laquelle, R1 désigne H ou CH3 ou C2H5, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C10-C30) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (VII) suivante :



- 10        dans laquelle, R2 désigne H ou CH3 ou C2H5 (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH3 (motifs méthacrylates), R3 désignant un radical alkyle en C10-C30, et de préférence en C12-C22.

- 15        Des esters d'alkyles (C10-C30) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

- 20        Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- 25        essentiellement de l'acide acrylique,  
un ester de formule (VII) décrite ci-dessus et dans laquelle R2 désigne H ou CH3, R3 désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et  
(iii) un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-  
30        acrylamide.

- Parmi ce type de polymères associatifs anioniques, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C10-C30 (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de  
35        98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C10-C30 (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les

dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

On peut aussi citer les polymères qui, outre les monomères de formule (VI) et de formule (VII) contiennent un ou plusieurs autres monomères. Ce monomère additionnel peut être notamment un vinyl lactame et en particulier la vinylpyrrolidone.

Comme exemple de polymère, on peut citer le terpolymère acide acrylique/méthacrylate de lauryle/vinylpyrrolidone commercialisé sous l'appellation Acrylidone LM par la Société ISP.

(III) les terpolymères d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C30-C38/ maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C30-C38/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608® par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique,

(b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a),

(c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique et d'alcool en C1-C4.

A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22® vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkyléné.

VI) Les polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe. Ces polymères peuvent être réticulés ou non-réticulés. Ils sont de préférence réticulés.

Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides

(méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques, les acides N-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl(méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

- 5 Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

- 15 Les polymères de cette famille peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

- 25 Les polymères préférés de cette famille sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique.

- Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.

- Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

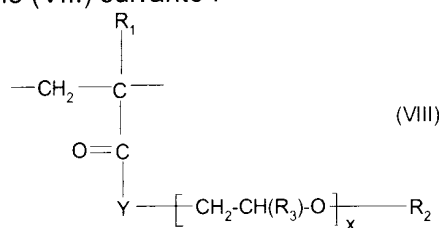
- « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »
- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as

studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33, N° 10 - 3694-3704 » ;

- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;

- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221 ».

- Les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (VIII) suivante :



- dans laquelle R1 et R3, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ; R2 désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 8 et plus préférentiellement de 8 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 8 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

- Le radical R2 est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane (C<sub>12</sub>) ou adamantane (C<sub>10</sub>)) ; les radicaux alkylperfluorés en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (par exemple le groupement de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CF<sub>3</sub>) ; le radical cholestéryle (C<sub>27</sub>) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

- Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (VIII) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène (x ≥ 1) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 3 à 100 et plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 87 à 25.

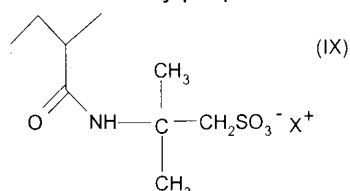
Parmi ces polymères, on peut citer :

- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;

- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

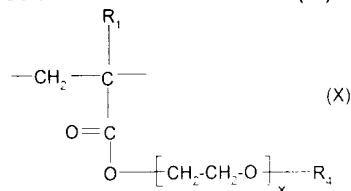
On peut également citer les copolymères d'AMPS totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères d'AMPS et de n-dodécylméthacrylamide non-réticulés et réticulés, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

On citera plus particulièrement les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (IX) suivante :



dans laquelle X<sup>+</sup> est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (X) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 3 à 505 à 80 et

plus préférentiellement de 87 à 25 ; R<sub>1</sub> a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et R<sub>4</sub> désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> et plus préférentiellement en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>.C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>.

Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels x = 25 , R<sub>1</sub> désigne méthyle et R<sub>4</sub> représente n-dodécyle ; ils sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus.

La concentration molaire en % des motifs de formule (IX) et des motifs de formule (X) variera en fonction de l'application cosmétique souhaitée et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle varie de préférence de 70 à 99% en moles de motifs AMPS et de 1 à 30% en moles de motifs de formule (X)

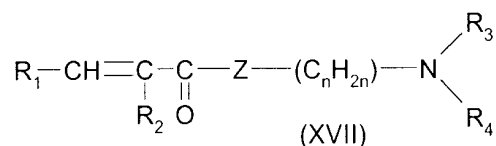
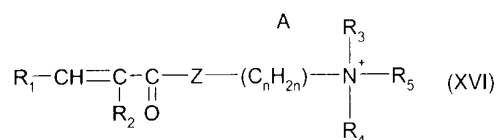
par rapport au copolymère et plus particulièrement de 70 à 90% en moles de motifs AMPS et de 10 à 30% en moles de motifs de formule (X).

Les polymères pour lesquels X<sup>+</sup> désigne sodium ou ammonium sont plus particulièrement préférés.

5

Les polymères associatifs amphotères sont choisis de préférence parmi ceux comportant au moins un motif cationique non cyclique. Plus particulièrement encore, on préfère ceux préparés à partir ou comprenant 1 à 20 moles% de monomère  
10 comportant une chaîne grasse, et de préférence 1,5 à 15 moles% et plus particulièrement encore 1,5 à 6 moles%, par rapport au nombre total de moles de monomères.

Les polymères associatifs amphotères préférés selon l'invention comprennent, ou sont préparés en copolymérisant au moins un monomère de formule (XVI) ou  
15 (XVII) :



dans lesquelles, R1 et R2, identiques ou différents, représentent un atome  
d'hydrogène ou un radical méthyle, R3, R4 et R5, identiques ou différents, représentent  
20 un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

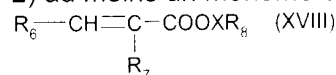
Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,

n est un nombre entier de 2 à 5,

A- est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion  
méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure;

25

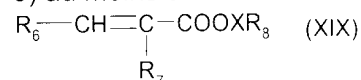
2) au moins un monomère de formule (XVIII)



dans laquelle, R6 et R7, identiques ou différents, représentent un atome  
d'hydrogène ou un radical méthyle;

30 et

3) au moins un monomère de formule (XIX) :



dans laquelle R6 et R7, identiques ou différents, représentent un atome  
d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et R8

désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

l'un au moins des monomères de formule (XVI), (XVII) ou (XIX) comportant au moins une chaîne grasse.

5 Les monomères de formule (XVI) et (XVII) sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthyl méthacrylate, le diméthylaminoéthyl acrylate,
- le diéthylaminoéthyl méthacrylate, le diéthylaminoéthyl acrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropyl acrylate,

10 - le diméthylaminopropyl méthacrylamide, le diméthylaminopropyl acrylamide, ces monomères étant éventuellement quaternisés, par exemple par un halogénure d'alkyle en C1-C4 ou un sulfate de dialkyle en C1-C4.

Plus particulièrement, le monomère de formule (XVI) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de  
15 méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

Les monomères de formule (XVIII) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique et l'acide méthyl-2 crotonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (XVIII) est l'acide acrylique.

20 Les monomères de formule (XIX) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par des acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C12-C22 et plus particulièrement en C16-C18.

Les monomères constituant les polymères amphotères à chaîne grasse de l'invention sont de préférence déjà neutralisés et/ou quaternisés.

25 Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques est de préférence égal à environ 1.

Les polymères associatifs amphotères de cette famille comprennent de préférence de 1 à 10 % moles du monomère comportant une chaîne grasse (monomère de formule (XVI), (XVII) ou (XIX), et de préférence de 1,5 à 6% moles.

30 Les polymères associatifs amphotères de cette famille peuvent également contenir d'autres monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C1-C4.

Des polymères associatifs amphotères selon l'invention sont par exemple décrits et préparés dans la demande de brevet WO9844012.

35 Parmi les polymères associatifs amphotères selon l'invention, on préfère les terpolymères acide acrylique/chlorure de (méth)acrylamidopropyl triméthyl ammonium/ méthacrylate de stéaryle.

40 Les polymères associatifs de type non ionique utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi :

-(a) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse dont on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216® ou GANEX V216® (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

5       - les produits ANTARON V220® ou GANEX V220® (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

10       - (b) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C1-C6 et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208®.

- (c) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

15       - (d) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

20       - (e) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX® proposés par la société SUD-CHEMIE.

- (f) les celluloses ou leurs dérivés, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyls, arylalkyls, alkylaryl ou leurs mélanges où les groupes alkyls sont en C8-et en particulier :

25       \* les alkylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques telles que les produits NATROSOL PLUS GRADE 330 CS et POLYSURF 67 (alkyle en C16) vendus par la société AQUALON

\*les nonoxynylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques tels que le produit AMERCELL HM-1500 vendu par la société AMERCHOL ;

30       \*les alkylcelluloses non-ioniques telles que le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL ;

35       - (g) les dérivés de guar associatifs comme les hydroxypropylguars modifiés par une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (modifié par une chaîne alkyle en C22) vendu par la société LAMBERTI ; le produit MIRACARE XC 95-3 (modifié par une chaîne alkyle en C14) et le produit RE 205-146 (modifié par une chaîne alkyle en C20) vendus par RHODIA CHIMIE ;

40       De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le

polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205® à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates® 208 , 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184®.

On peut également citer le produit ELFACOS T210® à chaîne alkyle en C12-14 et le produit ELFACOS T212® à chaîne alkyle en C18 de chez AKZO.

Le produit DW 1206B® de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C20 et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le RHEOLATE® 255, le RHEOLATE® 278 et le RHEOLATE® 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

Plus particulièrement encore on préfère utiliser un polyéther polyuréthane susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins trois composés comprenant (i) au moins un polyéthylèneglycol comprenant de 150 à 180 moles d'oxyde d'éthylène, (ii) de l'alcool stéarylique ou de l'alcool décylrique et (iii) au moins un diisocyanate.

De tels polyéther polyuréthanes sont vendus notamment par la société ROHM & HAAS sous les appellations ACULYN 46® et ACULYN 44® [l'ACULYN 46® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexyl-isocyanate) (SMDI), à 15% en poids

dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylque et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)).

5

Encore plus préférentiellement le ou les polymères épaississants pour phase aqueuse de l'invention sont choisis parmi les polymères à motifs sucre associatifs ou non et les polymères anioniques acryliques ou méthacryliques associatifs ou non, les polyuréthanes associatifs ou non..

10

Epaississants de phase grasse.

15

De préférence, les polymères structurant la phase huileuse via des interactions physiques sont choisis parmi les polyamides, les polyamides siliconés, les mono- ou poly-alkylesters de saccharide ou polysaccharide, les dérivés amides d'acides aminés N-acylés, copolymères comprenant une séquence alkylène ou styrène, ces copolymères pouvant être des polymères di-blocs, tri-bloc, multi-bloc, radial-bloc encore appelés copolymères en étoile, ou encore des polymères en peigne.

20

1) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable

Il s'agit encore de polymères solubles ou dispersibles dans l'huile ou phase huileuse par chauffage au-dessus de leur point de fusion pF. Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

25

A titre de polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable convenant à la mise en œuvre de l'invention, on peut mentionner :

i). Les polymères définis dans le document US-A-5,156,911 ;

30

ii). Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

- cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène 2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthyl-norbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phénylnorbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinylnorbornène, 1,4,5,8-diméthano-

35

1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène, et leurs mélanges ;

- avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges.

Ces copolymères séquencés peuvent être en particulier les copolymères (éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères blocs (éthylène/propylène/

40

éthylidène-norbornène).

On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2  $\alpha$ -oléfines en C2-C16 et mieux en C2-C12, tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

Les copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

- Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.

- Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe, on peut citer :

- a) les copolymères séquencés poly( $\delta$ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article "Melting behavior of poly( $\delta$ -caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, *Macromolécules*, 32, 3727-3734 (1999).

- b) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).

- c) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolécules*, 26, 4640-4645 (1993), et "Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 1053-1068 (1997).

- d) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général "Crystallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

Les polymères semi-cristallins utilisables dans le cadre de l'invention peuvent être non réticulés ou réticulés en partie, du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase huileuse liquide par chauffage au dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par

le polymère, comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes portées par le polymère.

- 5 De préférence, les polymères semi-cristallins convenant à l'invention sont non réticulés.

A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure « Intelimer® polymers ». Ces polymères sont sous  
10 forme solide à température ambiante (25 °C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent le monomère tel que défini dans la formule X précédente. On peut citer notamment le « Landec IP22® », ayant une température de fusion pF de 56 °C, qui est un produit visqueux à température ambiante, imperméable, non-collant.

- 15 On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9 du document US-A-5,156,911, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C5 à C16 comme ceux résultant de la copolymérisation :

- d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate et d'isodécy lacrylate dans un rapport  
20 1/16/3,
- d'acide acrylique et de pentadécy lacrylate dans un rapport 1/19,
- d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate, d'éthylacrylate dans un rapport 2,5/76,5/20,
- d'acide acrylique, d'hexadécy lacrylate et de méthylacrylate dans un rapport  
25 5/85/10,
- d'acide acrylique, d'octadécy lméthacrylate dans un rapport 2,5/97,5.

- On peut aussi utiliser le polymère « Structure O » commercialisé par la société National Starch, tel que celui décrit dans le document US-A-5,736,125, de pF 44 °C, ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables  
30 comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

- On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP ou par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP, tels que  
35 décrits dans le document US-A-5,519,063 ou EP-A- 0 550 745.

Selon une variante particulière de réalisation, les polymères semi-cristallins convenant à la mise en œuvre de la présente invention sont notamment les acrylates alkylés, parmi lesquels on peut mentionner les copolymères de LANDEC :

- Doresco IPA 13-1® : poly acrylate de stéaryle, pf de 49 °C et PM de 145000;
- 40 - Doresco IPA 13-3® : poly acrylate/ acide méthacrylique, pf de 65 °C et PM de 114000;

- Doresco IPA 13-4® : poly acrylate/ vinyl pyrrolidone, pf de 44 °C et PM de 387000;

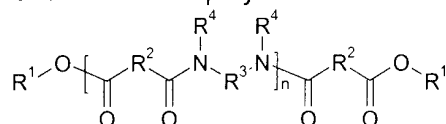
- Doresco IPA13-5® : poly acrylate / methacrylate d'hydroxyethyle, pf de 47 °C et PM de 397600;

5 - Doresco IPA 13-6® : poly acrylate de béhényle, pf de 66 °C.

## 2) Les polyamides non siliconés

Les polyamides particuliers utilisés dans la composition selon la présente invention sont de préférence ceux décrits dans le document US-A-5,783,657 de la  
10 Société UNION CAMP. La partie de US-A-5,783,657 consacrée à ces polymères est incorporée par référence.

Chacun de ces polyamides satisfait notamment à la formule suivante :



15 dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R1 est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; R2 représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  
20 C4    C55 à condition que 50 % au moins des groupes R2 représentent un groupe hydrocarboné en C30    C55 ; R3 représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R4 représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  
25 C1    C10 ou une liaison directe à R3 ou à un autre R4 de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R3 et R4 fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R4-N-R3, avec au moins 50 % des R4 représentant un atome d'hydrogène. En particulier, les groupes ester de ce polyamide représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et au mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente  
30 avantageusement un nombre entier allant de 1    10, et mieux de 1 à 5, bornes incluses.

De préférence, R1 est un groupe alkyle en C12    C22 et de préférence en C16    C22. Avantageusement, R2 peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en C10    C42. De préférence, 50 % au moins et mieux 75 % au moins des R2 sont des  
35 groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres R2 sont des groupes hydrogénés en C4    C19 et de préférence en C4    C12. De préférence, R3 représente un groupe hydrocarboné en C2    C36 ou un groupe polyoxyalkyl  n   et R4 représente un atome d'hydrogène. De préférence, R3 représente un groupe hydrocarboné en C2    C12. Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes

linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

L'épaississement de la phase grasse liquide peut être obtenue à l'aide d'un ou plusieurs polyamides définis ci-dessus. En général, ces polyamides se présentent  
5 sous forme de mélanges, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un polyamide tel que défini ci-dessus avec n valant 0, c'est-à-dire un diester.

Comme polyamide structurant utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique  
10 aliphatique et d'un diamine (incluant les composés ayant plus de deux groupes carbonyle et deux groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S  
15 ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 et 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3,645,705 et US-A-3,148,125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 30 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus ou fabriqués par la société Arizona  
20 sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document USA-5500209.

A titre d'exemple de polyamides structurant utilisables dans la composition  
25 selon l'invention, on peut encore citer les produits commerciaux vendus ou fabriqués par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) et à 100% (en matière active) dans une huile minérale. Ils ont un point de ramollissement de 88 à 105 °C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymère d'un diacide en  
30 C36 condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

### 35 3) Les polyamides siliconés

Les polymères (homopolymères ou copolymères) de type polyamide siliconé, convenant à la mise en œuvre de l'invention, possèdent une masse moléculaire moyenne comprise dans l'intervalle allant de 500 à 500 000, et possèdent au moins un groupe comprenant :

40 - au moins un groupe polyorganosiloxane, comportant de 1 à 1000 unités organosiloxane, dans la chaîne du groupe ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarabamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un de ces groupes soit différent d'un groupe ester,

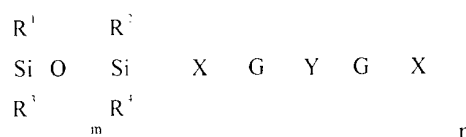
- 5        - le polymère étant solide à température ambiante et soluble dans la phase huileuse à une température variant de 25 à 120 °C.

Les polymères de type polyamide siliconé convenant à la mise en œuvre de l'invention, et utilisés comme agent structurant de l'huile, peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

- 10        - des polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes, ces deux groupes étant disposés dans la chaîne du polymère, et/ou,

- 15        - des polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes, ces deux groupes étant disposés sur des greffons ou ramifications.

Les polymères de type polyamide siliconé comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène dans la chaîne du polymère peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la première formule suivante :



- 20        dans laquelle :

1. R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

- 25        - les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C1 à C40, saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,

- les groupes aryles en C6 à C10, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C1 à C4,

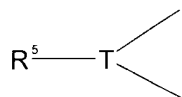
- 30        - les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote ;

2. les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C1 à C30, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote ;

- 35        3. Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C1 à C50, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle

en C3 à C8, alkyle en C1 à C40, aryle en C5 à C10, phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C1 à C3, hydroxyalkyle en C1 à C3 et amino alkyle en C1 à C6, ou

4. Y représente un groupe répondant à la formule :



5

dans laquelle :

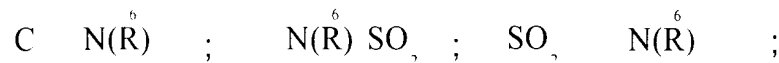
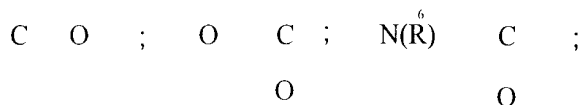
- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C3 à C24 éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

10

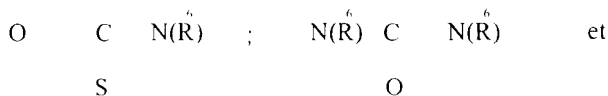
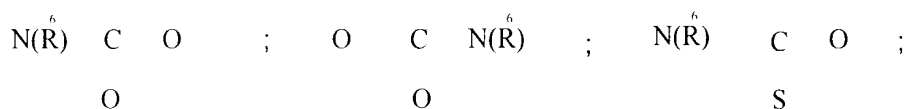
- R<sup>5</sup> représente un groupe alkyle en C1 à C50, linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

15

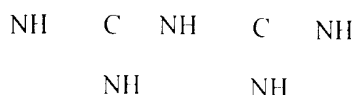
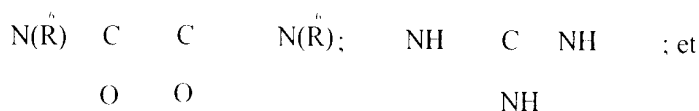
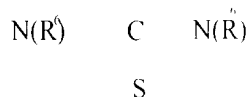
5. les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :



O



20



où R<sup>6</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C1 à C20,

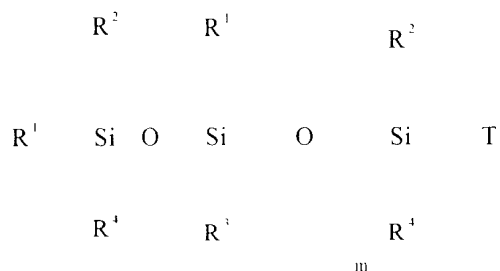
25

6. n est un nombre entier allant de 2 à 500, en particulier de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, en particulier de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.

5 Selon une variante de réalisation, 80 % des R1, R2, R3 et R4, du polymère peuvent être choisis notamment parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle.

10 Selon une autre variante de réalisation, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. Notamment, Y peut représenter un groupe choisi parmi :

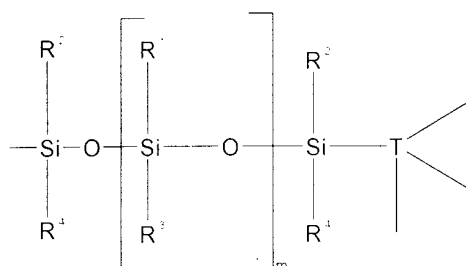
- a) les groupes alkylène linéaires en C1 à C20, notamment en C1 à C10;
- b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en C30 à C56 ;
- c) les groupes cycloalkylène en C5-C6 ;
- 15 d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C1 à C40 ;
- e) les groupes alkylène en C1 à C20, comportant de 1 à 5 groupes amides ;
- f) les groupes alkylène en C1 à C20, comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C3 à C8, hydroxyalkyle en C1 à C3 et alkylamines en C1 à C6 ;
- 20 g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :



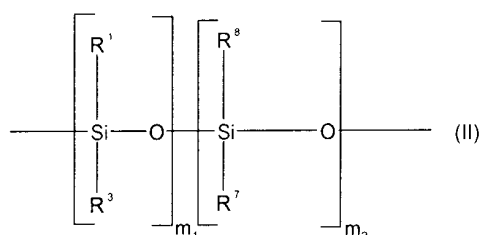
dans laquelle R1, R2, R3 et R4, T et m sont tels que définis ci-dessus; et

h) les chaînes polyorganosiloxanes de formule :

25



Les polyorganosiloxanes de la seconde famille peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la seconde formule suivante:



serait de bon ton de supprimer le (II) dans cette formule.

dans laquelle :

- R1 et R3, identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la  
5 formule précédente ;

- R7 représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R1 et R3, ou représente  
le groupe de formule -X-G-R9 dans laquelle X et G sont tels que définis ci-dessus  
pour la formule précédente et R9 représente un atome d'hydrogène ou un groupe  
hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C1 à C50  
10 comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O,  
S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou  
plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un  
ou plusieurs groupes alkyle en C1 à C4 ;

- R8 représente le groupe de formule -X-G-R9 dans laquelle X, G et R9 sont  
15 tels que définis ci-dessus ;

- m1 est un nombre entier allant de 1 à 998 ; et

- m2 est un nombre entier allant de 2 à 500.

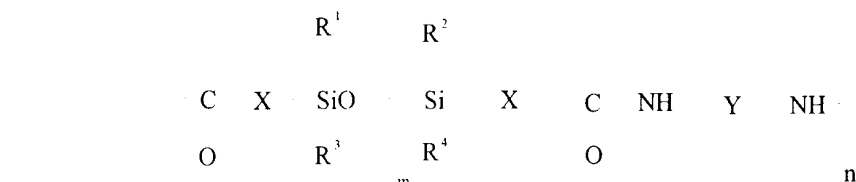
Selon l'invention, le polyamide siliconé utilisé comme agent structurant, peut  
être un homopolymère, c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs  
20 identiques, en particulier des motifs selon les formules définies précédemment.

Selon l'invention, on peut aussi utiliser un polyamide siliconé constitué par un  
copolymère comportant plusieurs motifs selon la première formule précédente  
différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des R1, R2, R3, R4, X,  
G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé  
25 de plusieurs motifs selon la seconde formule précédente, dans lequel l'un au moins  
des R1, R3, R7, R8, m1 et m2 est différent dans l'un au moins des motifs.

On peut encore utiliser un copolymère comportant au moins un motif selon la  
première formule et au moins un motif selon la seconde formule, les motifs selon la  
première formule et les motifs selon la seconde formule pouvant être identiques ou  
30 différents les uns des autres.

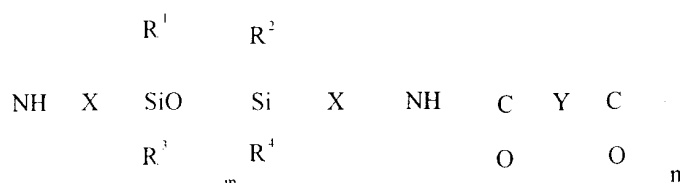
Selon une variante de l'invention, on peut encore utiliser un polyamide siliconé  
de type copolymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant  
deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les  
groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée et leurs  
35 combinaisons. Ces copolymères peuvent être des copolymères blocs, des  
copolymères séquencés ou des copolymères greffés.

Selon une variante de réalisation, les groupes capables d'établir des interactions hydrogènes sont des groupes amides de formule  $-C(O)NH-$  et  $-HN-C(O)-$ . Dans ce cas, l'agent gélifiant peut être, par exemple, un polymère comprenant au moins un motif selon la troisième ou la quatrième formule suivante :



5

ou



dans lesquelles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $m$  et  $n$  sont tels que définis précédemment.

10

Dans les polyamides selon les troisième et quatrième formules précédemment exposées :

-  $m$  est notamment dans la gamme de 1 à 700, voire de 15 à 500 et mieux encore de 15 à 45, et

15

-  $n$  est en particulier dans la gamme de 1 à 500, notamment de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25,

-  $X$  est notamment une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 30 atomes de carbone, en particulier 3 à 10 atomes de carbone, et

20

-  $Y$  est notamment une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier 6 atomes de carbone.

Dans les troisième et quatrième formules exposées précédemment, le groupe alkylène représentant  $X$  ou  $Y$  peut éventuellement contenir dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

25

1) 1 à 5 groupes amides, urée ou carbamate,

2) un groupe cycloalkyle en C5 ou C6, et

3) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en C1 à C3.

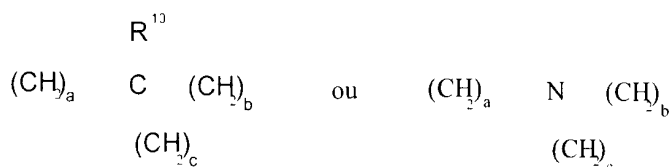
30

Dans les troisième et quatrième formules exposées précédemment, les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
  - un groupe cycloalkyle en C3 à C8,
  - un à trois groupes alkyles en C1 à C40,
  - un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en
- 5 C1 à C3,
- un groupe hydroxyalkyle en C1 à C3, et
  - un groupe aminoalkyle en C1 à C6. Dans les troisième et quatrième formules exposées précédemment, Y peut aussi représenter :



- 10 où R5 représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de formule :

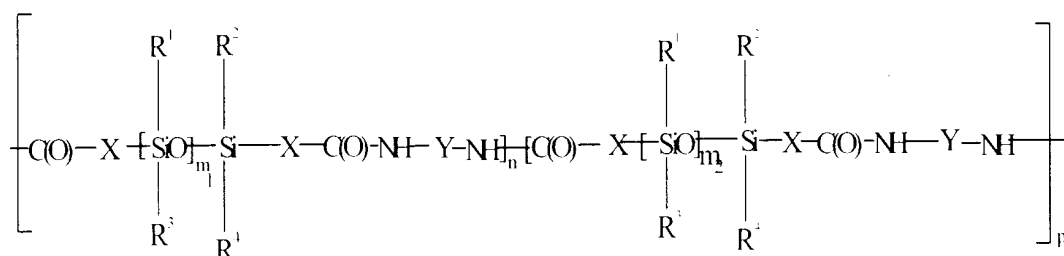


- dans lesquelles a, b et c sont, indépendamment, des nombres entiers allant de 1 à 10, et R10 est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R1,
- 15 R2, R3, R4.

- Dans les troisième et quatrième formules exposées précédemment, R1, R2, R3, R4 représentent notamment, indépendamment, un groupe alkyle en C1 à C40, linéaire ou ramifié, en particulier un groupe CH3, C2H5, n-C3H7 ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à
- 20 trois groupes méthyle ou éthyle.

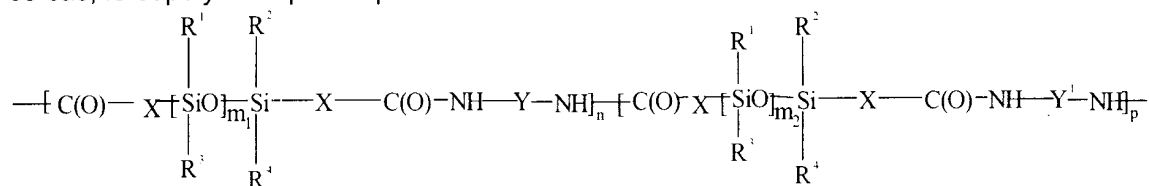
Comme on l'a vu précédemment, le polymère peut également comprendre des motifs selon la troisième ou quatrième formule exposée précédemment identiques ou différents.

- Ainsi, le polymère peut être un polyamide siliconé contenant plusieurs motifs
- 25 selon la troisième ou quatrième formule exposée précédemment de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la cinquième formule suivante :



dans laquelle X, Y, n, R1 à R4 ont les significations données précédemment, m1 et m2 qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et p est un nombre entier allant de 2 à 300.

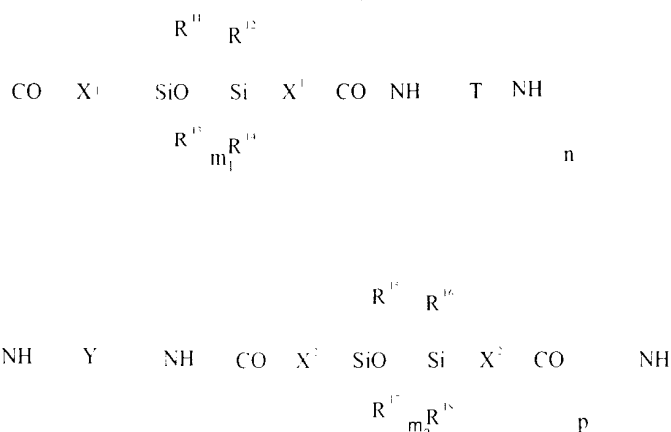
- 5 Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les motifs peuvent être non seulement de longueurs différentes mais aussi de structures chimiques différentes, par exemple ayant des Y différents. Dans ce cas, le copolymère peut répondre à la sixième formule :



- 10 dans laquelle R1 à R4, X, Y, m1, m2, n et p ont les significations données ci-dessus et Y1 est différent de Y, mais est choisi parmi les groupes définis pour Y. Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

- 15 Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyamide siliconé gélifiant peut être aussi constitué par un copolymère greffé. Ainsi, le polyamide à unités silicone peut être greffé et éventuellement réticulé par des chaînes silicones à groupes amides. De tels polymères peuvent être synthétisés avec des amines trifonctionnelles.

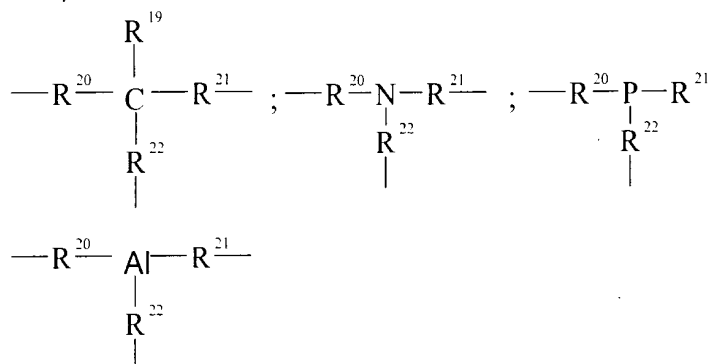
- 20 Dans ce cas, le copolymère peut comprendre au moins un motif selon la septième formule suivante :



- 25 dans laquelle X1 et X2 qui sont identiques, ou différents, ont la signification donnée pour X dans la première formule précédente, n est tel que défini dans la première formule précédente, Y et T sont tels que définis dans la première formule précédente, R11 à R18 sont des groupes choisis dans le même groupe que les R1 à R4, m1 et m2 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

Dans la septième formule précédemment exposée, en particulier :

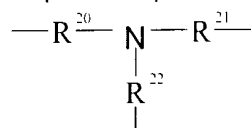
- p est dans la gamme de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,
- R<sup>11</sup> à R<sup>18</sup> sont des groupes méthyle,
- T répond à l'une des formules suivantes :



5

dans lesquelles R<sup>19</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup>, et R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> et R<sup>22</sup> sont, indépendamment, des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés,

T répond en particulier de préférence à la formule :



10

avec notamment R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> et R<sup>22</sup> représentant -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,

- m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> sont dans la gamme de 15 à 500, voire de 15 à 45,
- X<sub>1</sub> et X<sub>2</sub> représentent -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-, et
- Y représente -CH<sub>2</sub>-.

15

Ces polyamides à motif silicone greffé selon la septième formule exposée précédemment peuvent être copolymérisés avec des polyamides-silicones selon la seconde formule pour former des copolymères blocs, des copolymères alternés ou des copolymères aléatoires. Le pourcentage en poids de motifs siliconés greffés selon la septième formule dans le copolymère peut aller de 0,5 à 30 % en poids.

20

Selon un mode de réalisation, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être présentes dans des chaînes greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître

25

individuellement ou en segments.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les polyamides à base de siloxanes peuvent notamment être :

- les polyamides selon la troisième formule précédemment exposée où m est de 15 à 50 ;
- les mélanges de deux ou plusieurs polyamides dans lesquels au moins un polyamide a une valeur de m dans la gamme de 15 à 50 et au moins un polyamide a une valeur de m dans la gamme de 30 à 50 ; des polymères selon la cinquième

30

formule décrite précédemment avec  $m_1$  choisi dans la gamme de 15 à 50 et  $m_2$  choisi dans la gamme de 30 à 500 avec la partie correspondant à  $m_1$  représentant 1 à 99 % en poids du poids total du polyamide et la partie correspondant à  $m_2$  représentant 1 à 99 % en poids du poids total du polyamide ;

5 - des mélanges de polyamide selon la troisième formule décrite précédemment combinant :

1) 80 à 99 % en poids d'un polyamide où  $n$  est égal à 2 à 10, en particulier 3 à 6, et

10 2) 1 à 20 % d'un polyamide où  $n$  est dans la gamme de 5 à 500, en particulier de 6 à 100 ;

- des polyamides répondant à la sixième formule précédemment exposée où au moins l'un des  $Y$  et  $Y_1$  contient au moins un substituant hydroxyle.

15 - des polyamides selon la troisième formule synthétisés avec au moins une partie d'un diacide activé (chlorure, dianhydride ou diester de diacide) au lieu du diacide ;

- des polyamides selon la troisième formule où  $X$  représente  $-(CH_2)_3-$  ou  $-(CH_2)_{10}-$  ; et

20 - des polyamides selon la troisième formule où les polyamides sont terminés par une chaîne monofonctionnelle choisie dans le groupe constitué des amines monofonctionnelles, des acides monofonctionnels, des alcools monofonctionnels, incluant les acides gras, les alcools gras et les amines grasses, tels que par exemple l'octylamine, l'octanol, l'acide stéarique et l'alcool stéarylique.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les extrémités des chaînes du polymère peuvent être terminées par :

25 - un groupe ester d'alkyle en C1 à C50 en introduisant en cours de synthèse un monoalcool en C1 en C50,

- un groupe amide d'alkyle en C1 à C50 en prenant comme stoppeur un monoacide si la silicone est alpha , omega -diaminée, ou une monoamine si la silicone est alpha , omega -diacide carboxylique.

30 Selon une autre variante de réalisation de l'invention, on peut utiliser un copolymère de polyamide silicone et de polyamide hydrocarboné, soit un copolymère comportant des motifs selon la troisième ou la quatrième formule et des motifs polyamide hydrocarboné. Dans ce cas, les motifs polyamide-silicone peuvent être disposés aux extrémités du polyamide hydrocarboné.

35 Des agents gélifiants à base de polyamide contenant des silicones peuvent être produits par amidation silylique de polyamides à base de dimère d'acide gras. Cette approche implique la réaction de sites acides libres existant sur un polyamide comme sites terminaux, avec des oligosiloxanes-monoamines et/ou des oligosiloxanes-diamines (réaction d'amidation), ou alternativement avec des oligosiloxanes alcools ou des oligosiloxanes diols (réaction d'estérification). La réaction d'estérification  
40 nécessite la présence de catalyseurs acides, comme il est connu dans la technique. Il

est souhaitable que le polyamide ayant des sites acides libres, utilisés pour la réaction d'amidation ou d'estérification, ait un nombre relativement élevé de terminaisons acides (par exemple des polyamides ayant des indices d'acide élevés, par exemple de 15 à 20).

- 5 Pour l'amidation des sites acides libres des polyamides hydrocarbonés, des siloxanes diamines avec 1 à 300, plus particulièrement 2 à 50, et mieux encore 2, 6, 9, 5, 12, 13, 5, 23 ou 31 groupes siloxanes, peuvent être utilisés pour la réaction avec des polyamides hydrocarbonés à base de dimères d'acide gras. On préfère des siloxanes diamines ayant 13,5 groupes siloxanes et les meilleurs résultats sont  
10 obtenus avec la siloxane-diamine ayant 13,5 groupes siloxane et des polyamides contenant des indices élevés de groupes terminaux acides carboxyliques.

- Les réactions peuvent être effectuées dans le xylène pour extraire l'eau produite de la solution par distillation azéotropique, ou à des températures plus élevées (autour de 180 à 200 °C) sans solvant. Typiquement, l'efficacité de  
15 l'amidation et les taux de réaction diminuent lorsque le siloxane diamine est plus long, c'est-à-dire lorsque le nombre de groupes siloxanes est plus élevé. Des sites amines libres peuvent être bloqués après la réaction d'amidation initiale des diaminosiloxanes en les faisant réagir avec soit un siloxane acide, soit un acide organique tel que l'acide benzoïque.

- 20 Pour l'estérification des sites acides libres sur les polyamides, ceci peut être réalisé dans le xylène bouillant avec environ 1 % en poids, par rapport au poids total des réactifs, d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur.

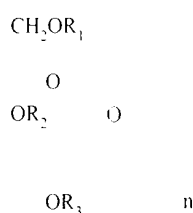
- Ces réactions effectuées sur les groupes acides carboxyliques terminaux du polyamide conduisent à l'incorporation de motifs silicone seulement aux extrémités de  
25 la chaîne de polymère.

A titre d'exemple on citera le DC2- 8178 Gellant et le DC2-8179 Gellant de Dow Corning.

- 30 4) Les mono- ou polyalkylesters de saccharide ou polysaccharide

Parmi les mono ou polyalkylesters de saccharide ou de polysaccharide convenant à la mise en œuvre de l'invention, on peut mentionner les alkyles ou polyalkylesters de dextrine ou d'inuline.

- Il peut s'agir notamment d'un mono-ou poly-ester de dextrine et d'au moins un  
35 acide gras et notamment répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- n est un entier allant de 3 à 200, notamment allant de 20 à 150, et en particulier allant de 25 à 50,

5 - les radicaux R1, R2 et R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupement acyle (R-CO-) dans lequel le radical R est un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant de 7 à 29, en particulier de 7 à 21, notamment de 11 à 19, plus particulièrement de 13 à 17, voire 15, atomes de carbone, sous réserve qu'au moins un desdits radicaux R1, R2 ou R3 est différent de l'hydrogène.

10 En particulier, R1, R2 et R3 peuvent représenter l'hydrogène ou un groupement acyle (R-CO-) dans lequel R est un radical hydrocarboné tel que défini précédemment, sous réserve qu'au moins deux desdits radicaux R1, R2 ou R3 sont identiques et différents de l'hydrogène.

15 L'ensemble des radicaux R1, R2 et R3 peut figurer un groupement acyle (R-CO) identique ou différent, et notamment identique.

En particulier, n précédemment exposé varie avantageusement de 25 à 50, notamment est égal à 38 dans la formule générale de l'ester de saccharide utilisable dans la présente invention.

20 Notamment lorsque les radicaux R1, R2 et/ou R3, identiques ou différents figurent un groupement acyle (R-CO), ceux-ci peuvent être choisis parmi les radicaux caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachique, béhénique, isobutyrique, isovalérique, éthyl-2 butyrique, éthylméthylacétique, isoheptanoïque, éthyl-2 hexanoïque, isononanoïque, isodécanoïque, isotridécanoïque, isomyristique, isopalmitique, isostéarique, isoaracique, 25 isohexanoïque, décénoïque, dodécénoïque, tétradécénoïque, myristoléique, hexadécénoïque, palmitoléique, oléique, élaidique, asclépinique, gondoléique, eicosénoïque, sorbique, linoléique, linolénique, punique, stéaridonique, arachidonique, stéarolique, et leurs mélanges.

30 De préférence, on utilise à titre d'ester de dextrine et d'acide(s) gras au moins un palmitate de dextrine. Celui-ci peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres esters.

Avantageusement, l'ester de dextrine et d'acide gras a un degré de substitution inférieur ou égal à 2,5 sur la base d'une unité glucose, notamment variant de 1,5 à 2,5, de préférence de 2 à 2,5. Le poids moléculaire moyen en poids de l'ester de 35 dextrine peut être en particulier de 10 000 à 150 000, notamment de 12 000 à 100 000 et voire de 15 000 à 80 000.

Des esters de dextrine, en particulier des palmitates de dextrine, sont disponibles commercialement sous la dénomination RHEOPEARL TL ou RHEOPEARL KL de la société Chiba Flour.

40

5) les dérivés amides d'acides aminés N-acylés

Les amides d'acides N-acylés utilisables sont par exemple les diamides de l'association d'un acide N-acylamine avec des amines comprenant de 1 à 22 atomes de carbone tels que ceux décrits dans le document FR 2 281 162. Ce sont  
5 par exemple les dérivés amides d'acide alcoyle glutamique tels que le dibutylamide d'acide laurylglutamique, commercialisé par la société Ajinomoto sous le nom « Gelling agent GP-1 » ou encore le dibutylamide d'acide 2-éthylhexanoyl glutamique commercialisé par la société Ajinomoto sous la dénomination de « Gelling agent GA-01 ».

10

#### 6) Les copolymères comprenant une séquence alkylène ou styrène

Les copolymères peuvent avoir une structure en peigne ou bloc de type di-bloc, tri-bloc, multi-bloc et/ou radial ou étoilé et comporter au moins deux segments  
15 incompatibles du point de vue thermodynamique.

L'agent structurant peut comprendre, par exemple, un bloc segment styrène comme décrit dans les demandes EP 0 497 144, WO98/42298, US 6 225 690, US 6 174 968, US 6 225 390, un segment éthylène/butylène, un segment éthylène/propylène comme décrit dans les demandes US 6 225 690, US 6 174 968,  
20 US 6 225 390, un segment butadiène, un segment isoprène, un segment polyvinyl comme par exemple poly(meth)acrylate d'alkyle, ou polyvinyl alcool ou polyacétate de vinyl, un segment siliconé comme décrit dans les demandes US 5 468 477 et US 5 725 882 ou une combinaison de ces segments.

Un copolymère di-bloc est habituellement défini comme étant de type A-B dans  
25 lequel un segment dur (A) est suivi par un segment souple (B).

Un copolymère tri-bloc est habituellement défini comme étant de type A-B-A ou comme un rapport d'un segment dur, d'un segment souple et d'un segment dur.

Un copolymère multi-bloc ou radial ou étoilé peut comporter n'importe quel type de combinaison de segments durs et de segments souples, sous réserve que les  
30 caractéristiques des segments durs et des segments souples soient conservées.

A titre d'exemple de segments durs de copolymère bloc, il peut être fait mention du styrène, et à titre d'exemple de segments souples de copolymère bloc, il peut être fait mention de l'éthylène, du propylène, du butylène, et d'une combinaison de ceux-ci.

35 Les copolymères tri-bloc, et notamment ceux de type polystyrène/polyisoprène ou polystyrène/polybutadiène, convenant à la mise en œuvre de l'invention peuvent être ceux commercialisés sous la référence LUVITOL HSB par la société BASF. Il peut également être fait mention des copolymères tri-bloc de type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) ou polystyrène/ copoly(éthylène -butylène),  
40 tels que ceux commercialisés sous la référence KRATON par la société SHELL CHEMICAL CO, ou sous la référence GELLED PERMETHYL 99 A par la société

PENRECO. De tels copolymères tri-blocs sont particulièrement préférés selon l'invention.

5 A titre d'exemple, encore, de copolymères bloc susceptibles de convenir à la mise en œuvre de la présente invention, il peut également être fait mention des copolymères blocs commercialisés sous la référence VERSAGEL par la société PENRECO, ceux commercialisés sous la référence KRATON par la société SHELL et ceux commercialisés sous la référence GEL BASE par la société BROOKS INDUSTRIES.

10 Parmi les polymères épaississants pour phase grasse les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable sont préférés.

Les polymères épaississants pour phase aqueuse ou phase grasse peuvent être utilisés seuls ou en mélanges en toutes proportions.

15 De préférence le ou les polymères épaississants sont choisis parmi les polymères épaississants de phase aqueuse.

20 Le ou les polymères épaississants est ou sont présents dans la composition selon l'invention dans une teneur allant de 0,01 à 10 % en poids et de préférence de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 La composition peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration des cheveux, tels que des polymères anioniques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges ; des agents antioxydants ; des agents de pénétration ; des agents séquestrants ; des parfums ; des agents dispersants ; des agents filmogènes ; des céramides ; des agents conservateurs ; des agents opacifiants.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

30 La composition peut comprendre un ou plusieurs agents épaississants minéraux choisis parmi les argiles organophiles, les silices pyrogénées, ou leurs mélanges.

35 L'argile organophile peut être choisie parmi la montmorillonite, la bentonite, l'hectorite, l'attapulgitite, la sépiolite, et leurs mélanges. L'argile est de préférence une bentonite ou une hectorite.

Ces argiles peuvent être modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxides amines, et leurs mélanges.

40 Comme argiles organophiles, on peut citer les quaternium-18 bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 3, Bentone 38, Bentone 38V par

la société Rhéox, Tixogel VP par la société United catalyst, Claytone 34, Claytone 40, Claytone XL par la société Southern Clay; les stéaralkonium bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 27 par la société Rheox, Tixogel LG par la société United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA par la société Southern Clay ; les quaternium-18/benzalkonium bentonite telles que celles vendues sous les dénominations Claytone HT, Claytone PS par la société Southern Clay.

De préférence, la composition comprend une hectorite ou une bentonite organomodifiée.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leur surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AEROSIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®" par la société Cabot.

Il est possible de modifier chimiquement la surface de la silice par réaction chimique en vue de diminuer le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyl, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot.

- des groupements diméthylsilyloxyl ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" par la société Cabot.

La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

Lorsqu'il est ou lorsqu'ils sont présents, le ou les agents épaississants minéraux représentent de 1 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

Le milieu cosmétiquement acceptable de la composition selon l'invention est un milieu comprenant au moins de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques.

5 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les monoalcools ou les diols, linéaires ou ramifiés, de préférence saturés, comprenant 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'hexylèneglycol (2-méthyl 2,4-pentanediol), le néopentylglycol et le 3-méthyl-1,5-pentanediol ; les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ; le glycérol ; les polyols ou éthers de polyol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, 10 monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ; ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, seuls ou en mélange.

15 Les solvants, quand ils sont présents, représentent généralement entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et de préférence entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

20 De préférence la composition de l'invention contient de l'eau. Encore plus préférentiellement la concentration en eau peut aller de 10 à 70 %, mieux de 20 à 55 % du poids total de la composition.

25 La composition selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser un traitement des matières kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Avantageusement, la composition selon l'invention se présente sous la forme d'un gel ou d'une crème.

30

Le pH de la composition selon l'invention est avantageusement compris entre 3 et 12, de préférence entre 4 et 11 et encore plus préférentiellement entre 5 et 11 bornes comprises.

35 Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Les agents alcalins sont par exemple l'ammoniaque, des bases minérales comme la soude, les carbonates alcalins, des bases organiques comme les alcanolamines dont la monoéthanolamine..

40 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide ortho-phosphorique,

des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

5 La composition de l'invention peut être obtenue par mélange d'au moins deux compositions différentes, voire trois ou éventuellement plus de trois compositions différentes. Une ou plusieurs des compositions conduisant par mélange à la composition de l'invention peuvent être anhydre. A noter que la composition selon l'invention peut être préparée juste avant son application sur les fibres kératiniques humaines.

10

Ainsi, la composition selon l'invention peut être obtenue en mélangeant une première composition comprenant un ou plusieurs corps gras, avec une deuxième composition comprenant un ou plusieurs agents bénéfiques lipophiles.

15

Les ingrédients des compositions précitées et leurs teneurs sont déterminés en fonction des caractéristiques détaillées auparavant pour la composition finale selon l'invention.

20

Le procédé de traitement selon l'invention consiste donc à appliquer la composition selon l'invention, sur les matières kératiniques humaines, sèches ou humides.

La composition est ensuite laissée en place pendant une durée allant habituellement d'une minute à une heure, de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

25

La température durant le procédé est classiquement comprise entre la température ambiante (entre 15 à 25°C) et 80°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.

A l'issue du traitement, les matières kératiniques humaines sont éventuellement rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées sécher.

30

De préférence les matières kératiniques sont les cheveux humains.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### Exemple 1.

35

La composition suivante est préparée.

40

|                       |      |
|-----------------------|------|
| Huile de vaseline     | 30 % |
| Palmitate d'ascorbyle | 2 %  |
| Tween 20              | 8 %  |
| Salcare SC 95         | 2 %  |
| Conservateurs, parfum | qs   |

Eau déminéralisée                      qsp 100%

Cette composition est appliquée sur cheveux naturels châains.

Après 15 minutes de pause et rinçage, les cheveux sont séchés.

- 5            On constate un meilleur dépôt de l'antioxydant et une meilleure efficacité de protection.

**Exemple 2.**

|    |                       |          |
|----|-----------------------|----------|
| 10 | Huile de vaseline     | 30 %     |
|    | Vitamine F            | 0.5 %    |
|    | Tween 20              | 8 %      |
|    | Merquat 100           | 2 %      |
|    | Conservateurs, parfum | qs       |
|    | Eau déminéralisée     | qsp 100% |

- 15            Cette composition est appliquée sur cheveux naturels châains.

Après 15 minutes de pause et rinçage, les cheveux sont séchés.

On constate un meilleur dépôt de la vitamine et une meilleure efficacité de protection.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Composition de traitement des matières kératiniques humaines, non colorante et non oxydante, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable :

  - (a) au moins 25 % en poids d'un ou plusieurs corps gras
  - (b) un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi les tensioactifs non-ioniques, anioniques ou amphotères ;
  - 10 (c) une ou plusieurs espèces cationiques non filtrantes
  - (d) un ou plusieurs agents bénéfiques liposolubles différents des corps gras a).
- 15 2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont choisis parmi les alcanes inférieurs en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, les huiles non siliconées d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, les alcools gras, les acides gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les cires non siliconées, les silicones.
- 20 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le ou les corps gras sont choisis parmi les composés liquides ou pâteux et de préférence liquides à température ambiante et à pression atmosphérique.
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le corps gras est choisi l'huile de vaseline, les polydécènes, les esters d'acides gras et/ou d'alcools gras liquides, ou leurs mélanges.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en corps gras va de 25 à 80 % en poids, de préférence de 25 et 65% en poids, mieux de 30 à 55%.en poids par rapport au poids de la composition.
- 35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent bénéfique liposoluble a un log P supérieur à 0 et de préférence supérieur à 1.
- 40 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent bénéfique liposoluble est choisi parmi les composés suivants, seuls ou en mélanges :

  - les céramides et les pseudo-céramides,
  - les filtres UV liposolubles

- les antioxydants et les agents anti-radicaux libres liposolubles,
- les agents antipelliculaires liposolubles,
- les agents régulateurs de séborrée liposolubles,
- les vitamines liposolubles.

5

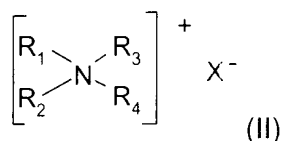
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en actif(s) liposoluble(s) est comprise entre 0,01 et 5 % en poids, de préférence entre 0,05 et 2,5 % en poids par rapport au poids de la composition.

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'espèce cationique est un tensioactif cationique ou un polymère cationique de préférence un polymère cationique.

- 15 10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le tensioactif cationique est choisis parmi :

(i) les sels d'ammonium quaternaires de formule (II) suivante :



dans laquelle

- 20  $X^-$  est un anion et

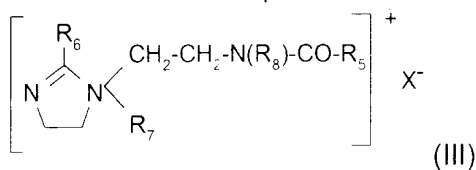
(1) les radicaux  $R_1$  à  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, de préférence alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$ - $C_4$ , ou un radical aryle ou alkylaryle, le radical alkyle étant éventuellement porteur d'un groupement alcoxy, alkylamide,

- 25  $R_4$  désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_{16}$ - $C_{30}$  ; ou

(2) les radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, de préférence alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$ - $C_4$ , ou un radical que aryle ou alkylaryle, le radical alkyle étant éventuellement porteur d'un groupement alcoxy, alkylamide ou hydroxyalkyle, en  $C_1$ - $C_4$  ;

- 30  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en  $C_{12}$ - $C_{30}$ , ledit radical comprenant éventuellement au moins une fonction ester ou amide ;

(ii) les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolium de formule (III) suivante :



- 35 dans laquelle

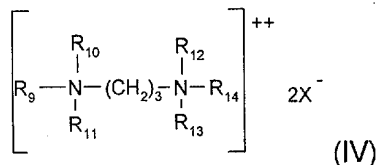
$R_5$  représente un radical alcényle ou alkyle en  $C_{12}$ - $C_{30}$ ,

$R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical alcényle ou alkyle en  $C_{12}-C_{30}$ ,

$R_7$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

5 X est un anion ;

(iii) les sels de diammonium quaternaire de formule (IV) :

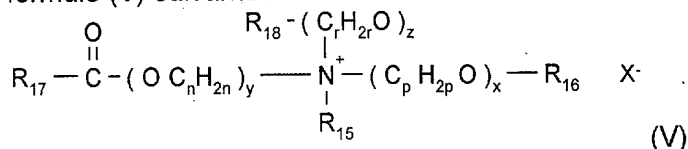


dans laquelle

$R_9$  désigne un radical alkyle ou alcényle en  $C_{12}-C_{30}$ ,

10  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  et  $R_{14}$ , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , et X est un anion ;

(iv) les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester de formule (V) suivante :



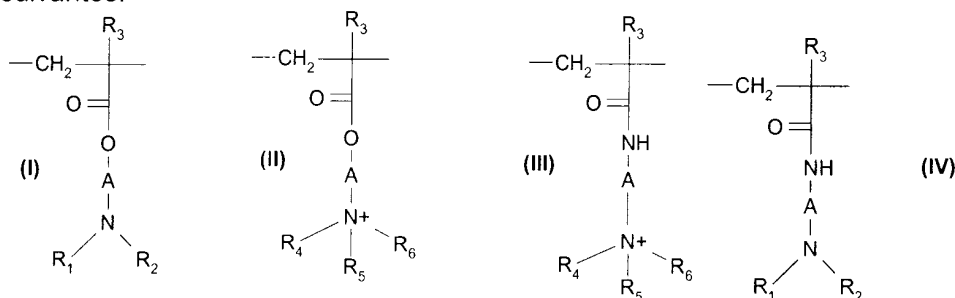
15 dans laquelle :

- $R_{15}$  est choisi parmi les radicaux alkyle en  $C_1-C_6$ , hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , dihydroxyalkyle en  $C_2-C_6$  ;
  - $R_{16}$  est choisi parmi le radical  $R_{19}-CO-$ , un radical  $R_{20}$  alkyle ou alcényle en  $C_1-C_{22}$  linéaire ou ramifié, un atome d'hydrogène,
  - 20 •  $R_{18}$  est choisi parmi le radical  $R_{21}-CO-$ , un radical  $R_{22}$  alkyle ou alcényle en  $C_1-C_6$  linéaires ou ramifiés, un atome d'hydrogène,
  - $R_{17}$ ,  $R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle ou alcényle en  $C_{12}-C_{22}$ , linéaires ou ramifiés ;
  - n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
  - 25 • y est un entier valant de 1 à 10 ;
  - x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
  - $X^-$  est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;
- sous réserve que la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors  $R_{16}$  désigne  $R_{20}$  et que lorsque z vaut 0 alors  $R_{18}$  désigne  $R_{22}$  ;

30 (v) ou leurs mélanges.

11. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polymère cationique est choisi parmi les polymères suivants ou leurs mélanges :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



5 dans lesquelles :

$\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$  ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , ou un groupe hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

$\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ou un

10 radical benzyle ;

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;

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

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire ;

15

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire ;

(4) Les polysaccharides cationiques non cellulosiques ;

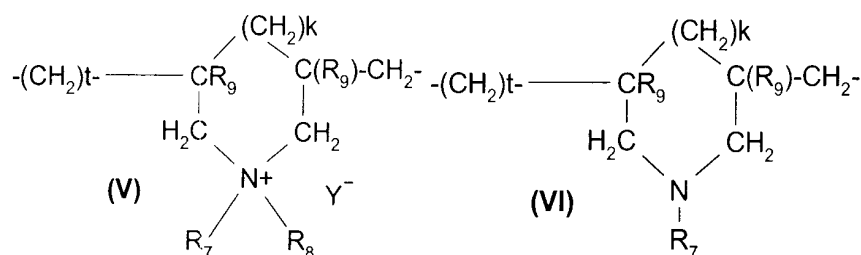
20 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères ;

25 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ;

(7) 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 en  $\text{C}_3\text{-C}_8$  ;

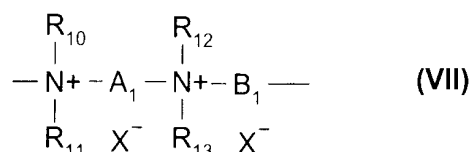
30

(8) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, un groupement hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, un groupement amidoalkyle dont l'alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent encore désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique ; Y<sup>-</sup> est un anion organique ou minéral ;

(9) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents de formule :



dans laquelle :

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques dont le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou non, 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<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-

(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et D désigne :

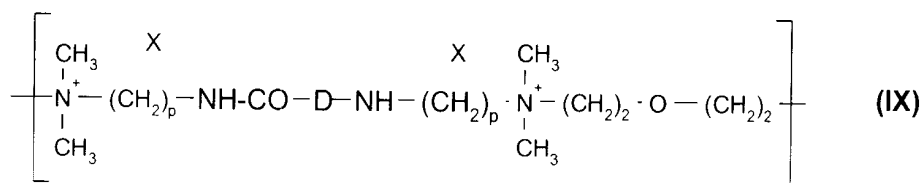
a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z représente -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ; -[CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O]<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- où x et y désignent un

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 ;

- c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;
- d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

(10) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



- 10 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $\text{X}^-$  est un anion ;

(11) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

(12) Les polylysines,

- 15 (13) Les polyéthylèneimines,

(14) Les polyvinylformamides partiellement hydrolysés.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la concentration des espèces cationiques varie de 0.05 à 15%, encore plus préférentiellement de 0.1 à 10%, mieux de 0.2 à 5% par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en tensioactifs non-ioniques, anioniques ou amphotères dans la composition représente plus particulièrement de 0,1 à 50 % en poids, de préférence de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids de la composition.

14. Procédé de traitement des matières kératiniques humaines caractérisé en ce que l'on applique la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que les matières kératiniques sont des cheveux humains



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 717645  
FR 0807283

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                          | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes       |                                  |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | FR 2 496 458 A (L'OREAL)<br>25 juin 1982 (1982-06-25)<br>* exemple 16 *                  | 1-15                             | A61K8/72<br>A61Q5/00                            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 1 449 512 A (L'OREAL)<br>25 août 2004 (2004-08-25)<br>* exemple 5 *                   | 1-15                             |                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 1 486 195 A (UNILEVER)<br>15 décembre 2004 (2004-12-15)<br>* exemple 1 *              | 1-7,<br>10-13                    |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | FR 2 892 623 A (L'OREAL)<br>4 mai 2007 (2007-05-04)<br>* revendications *                | 1-15                             |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 1 733 759 A (KPSS KAO)<br>20 décembre 2006 (2006-12-20)<br>* exemples 33,34 *         | 1-15                             |                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2005/025525 A (UNILEVER)<br>24 mars 2005 (2005-03-24)<br>* exemple 8 *                | 1-15                             | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)         |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 1 570 833 A (KPSS KAO)<br>7 septembre 2005 (2005-09-07)<br>* exemples *               | 1-15                             | A61K<br>A61Q                                    |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 6 156 713 A (COLGATE-PALMOLIVE)<br>5 décembre 2000 (2000-12-05)<br>* revendications * | 1-15                             |                                                 |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                          | Examineur                        |                                                 |
| 30 septembre 2009                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                          | Irwin, Lucy                      |                                                 |
| <p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>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.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                          |                                  |                                                 |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0807283 FA 717645**

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 **30-09-2009**  
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<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 2496458                                      | A | 25-06-1982             | BE 891528 A1                            | 18-06-1982             |
|                                                 |   |                        | CA 1175357 A1                           | 02-10-1984             |
|                                                 |   |                        | CH 651468 A5                            | 30-09-1985             |
|                                                 |   |                        | DE 3150338 A1                           | 15-07-1982             |
|                                                 |   |                        | GB 2091100 A                            | 28-07-1982             |
|                                                 |   |                        | IT 1146730 B                            | 19-11-1986             |
|                                                 |   |                        | JP 1623022 C                            | 25-10-1991             |
|                                                 |   |                        | JP 2049284 B                            | 29-10-1990             |
|                                                 |   |                        | JP 57128618 A                           | 10-08-1982             |
|                                                 |   |                        | LU 83020 A1                             | 07-07-1982             |
|                                                 |   |                        | US 4488564 A                            | 18-12-1984             |
| -----                                           |   |                        |                                         |                        |
| EP 1449512                                      | A | 25-08-2004             | AT 334719 T                             | 15-08-2006             |
|                                                 |   |                        | BR PI0400670 A                          | 15-02-2005             |
|                                                 |   |                        | CN 1530091 A                            | 22-09-2004             |
|                                                 |   |                        | DE 602004001692 T2                      | 09-08-2007             |
|                                                 |   |                        | ES 2267002 T3                           | 01-03-2007             |
|                                                 |   |                        | JP 2004256535 A                         | 16-09-2004             |
|                                                 |   |                        | MX PA04001688 A                         | 02-12-2004             |
|                                                 |   |                        | US 2004166073 A1                        | 26-08-2004             |
|                                                 |   |                        | ZA 200401433 A                          | 30-08-2004             |
| -----                                           |   |                        |                                         |                        |
| EP 1486195                                      | A | 15-12-2004             | AT 411837 T                             | 15-11-2008             |
|                                                 |   |                        | ES 2314345 T3                           | 16-03-2009             |
|                                                 |   |                        | JP 2005002100 A                         | 06-01-2005             |
|                                                 |   |                        | US 2004234470 A1                        | 25-11-2004             |
| -----                                           |   |                        |                                         |                        |
| FR 2892623                                      | A | 04-05-2007             | BR PI0604706 A                          | 28-08-2007             |
|                                                 |   |                        | CN 101023910 A                          | 29-08-2007             |
|                                                 |   |                        | EP 1795180 A1                           | 13-06-2007             |
|                                                 |   |                        | JP 2007119477 A                         | 17-05-2007             |
|                                                 |   |                        | KR 20070046008 A                        | 02-05-2007             |
| -----                                           |   |                        |                                         |                        |
| EP 1733759                                      | A | 20-12-2006             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |   |                        |                                         |                        |
| WO 2005025525                                   | A | 24-03-2005             | AT 399523 T                             | 15-07-2008             |
|                                                 |   |                        | BR PI0413939 A                          | 24-10-2006             |
|                                                 |   |                        | CA 2538006 A1                           | 24-03-2005             |
|                                                 |   |                        | CN 1870966 A                            | 29-11-2006             |
|                                                 |   |                        | ES 2308222 T3                           | 01-12-2008             |
|                                                 |   |                        | JP 2007533620 T                         | 22-11-2007             |
|                                                 |   |                        | MX PA06003136 A                         | 31-05-2006             |
|                                                 |   |                        | RU 2350312 C2                           | 27-03-2009             |
|                                                 |   |                        | US 2007166258 A1                        | 19-07-2007             |
| -----                                           |   |                        |                                         |                        |
| EP 1570833                                      | A | 07-09-2005             | US 2005196372 A1                        | 08-09-2005             |

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 0807283 FA 717645**

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 **30-09-2009**

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<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 6156713      A                               | 05-12-2000             | AT      257692 T                        | 15-01-2004             |
|                                                 |                        | AU      704805 B2                       | 06-05-1999             |
|                                                 |                        | AU      7529596 A                       | 22-05-1997             |
|                                                 |                        | BG      63101 B1                        | 30-04-2001             |
|                                                 |                        | BG      102469 A                        | 30-06-1999             |
|                                                 |                        | BR      9610849 A                       | 13-07-1999             |
|                                                 |                        | CN      1203526 A                       | 30-12-1998             |
|                                                 |                        | CZ      9801345 A3                      | 12-08-1998             |
|                                                 |                        | DE      69631338 D1                     | 19-02-2004             |
|                                                 |                        | DE      69631338 T2                     | 04-11-2004             |
|                                                 |                        | EP      0858321 A1                      | 19-08-1998             |
|                                                 |                        | ES      2214553 T3                      | 16-09-2004             |
|                                                 |                        | HU      9900054 A2                      | 28-05-1999             |
|                                                 |                        | IL      124217 A                        | 25-07-2004             |
|                                                 |                        | NO      981975 A                        | 01-07-1998             |
|                                                 |                        | NZ      321863 A                        | 25-11-1998             |
|                                                 |                        | PL      326557 A1                       | 28-09-1998             |
|                                                 |                        | TR      9800776 T2                      | 21-08-1998             |
|                                                 |                        | WO      9716168 A1                      | 09-05-1997             |
|                                                 |                        | US      6008173 A                       | 28-12-1999             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |