



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 648 571 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

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

⑤① Int. Cl.⁴: C 08 G 73/02
 B 01 F 17/18
 A 61 K 7/02
 A 61 K 7/06

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 9438/80

㉔ Date de dépôt: 19.12.1980

㉓ Priorité(s): 21.12.1979 FR 79 31432

㉔ Brevet délivré le: 29.03.1985

㉔ Fascicule du brevet
 publié le: 29.03.1985

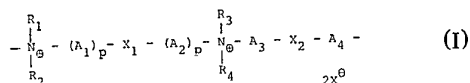
㉔ Titulaire(s):
 L'OREAL, Paris 8e (FR)

㉔ Inventeur(s):
 Jacquet, Bernard, Antony (FR)
 Lang, Gérard, Epinay-sur-Seine (FR)
 Malaval, Alain, Aulnay-sous-Bois (FR)
 Forestier, Serge, Claye Souilly (FR)
 Le Trung, Do, Drancy (FR)

㉔ Mandataire:
 Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Polymères polycationiques, leur préparation et leur utilisation.

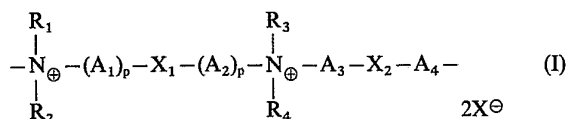
⑤⑦ On décrit de nouveaux polymères polycationiques
 constitués de motifs de formule:



Ces polymères trouvent une application en cosmétique
 notamment dans des compositions traitantes, des crèmes,
 des gels, etc.

REVENDICATIONS

1. Polymères polycationiques, caractérisés par le fait qu'ils contiennent des motifs de formule:



dans laquelle

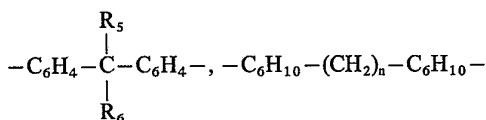
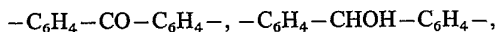
R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents, représentent chacun un groupement hydrocarboné éventuellement substitué contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, ou bien

les couples R_1 , R_2 et/ou R_3 , R_4 représentent ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, un hétérocycle pouvant contenir en outre un ou plusieurs autres hétéroatomes d'oxygène ou de soufre;

A_1 , A_2 , A_3 et A_4 , identiques ou différents, représentent chacun un groupement alcoylène ou arylène substitué ou non pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone;

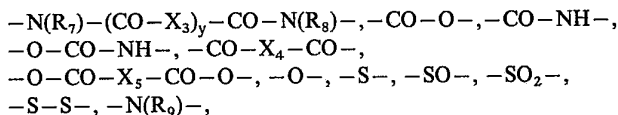
p est un nombre égal à 0 ou 1;

lorsque $p = 0$, X_1 représente un groupement



n étant un nombre entier pouvant varier de 1 à 6,

R_5 et R_6 représentant chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle, substitué ou non, ayant jusqu'à 20 atomes de carbone, ou R_5 et R_6 pouvant former ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont reliés, un cycle à 5 ou 6 chaînons; lorsque $p = 1$, X_1 représente un groupement de formule:



X_3 représentant un alcoylène, éventuellement interrompu par un groupement $-\text{S}-\text{S}-$, un alcénylène, un arylène, un diaminoalcoylène, un diaminoarylène, un dioxyalcoylène, un polyoxyalcoylène ou un dioxyarylène, ou bien

X_3 représentant une liaison covalente directe,

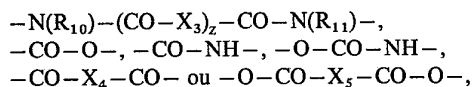
X_4 représentant un groupement diaminoalcoylène, dioxyalcoylène, diaminoarylène, dioxyarylène, polyoxyalcoylène ou dithioalcoylène,

X_5 représentant un groupement alcoylène ou arylène, substitué ou non, ou bien un groupement diaminoalcoylène, diaminoalcoylène ou diaminoarylène éventuellement substitué,

y étant un nombre égal à 0 ou 1,

R_7 , R_8 et R_9 représentant chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant contenir jusqu'à 12 atomes de carbone;

X_2 représente un groupement de formule:



dans laquelle

X_3 , X_4 et X_5 sont définis comme précédemment,

z est un nombre égal à 0 ou 1, et

R_{10} et R_{11} représentant indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant contenir jusqu'à 12 atomes de carbone;

avec la condition que, lorsque $p = 1$ et que X_1 représente un hétéroatome, z soit différent de 0, et

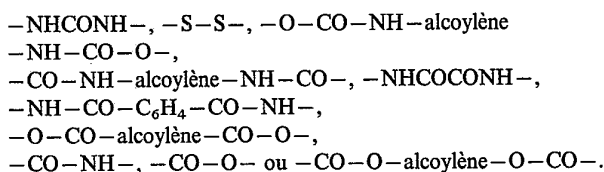
$\text{X}^{\ominus}$ représente un anion.

2. Polymères suivant la revendication 1, caractérisés par le fait que R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent des groupements alcoyles, cycloalcoyles, alcényles, aryles ou aralcoyles, substitués ou non.

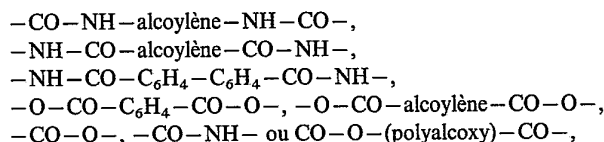
3. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que, lorsque R_1 et R_2 et/ou R_3 et R_4 représentent ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, un cycle, il s'agit d'un cycle à 5 ou 6 chaînons, substitué ou non, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

4. Polymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement alcoyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

5. Polymères selon l'une des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X_1 représente notamment un groupement



6. Polymères selon l'une des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X_2 représente un groupement

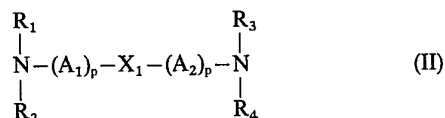


l'alcoylène étant défini comme pour A_1 , A_2 , A_3 et A_4 ci-dessus.

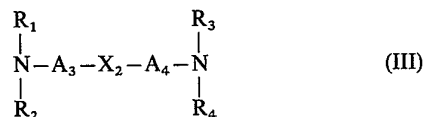
7. Polymères selon l'une des revendications précédentes, caractérisés par le fait que $\text{X}^{\ominus}$ représente un anion dérivé d'un acide minéral ou dérivé d'un acide organique à faible masse moléculaire et en particulier un anion halogénure, sulfate, acétate ou paratoluène-sulfonate.

8. Polymères selon l'une des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 50 000 environ.

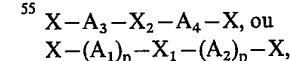
9. Procédé de préparation de polymères selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on soumet à une réaction de polycondensation au moins une amine de formule:



ou



avec un ou plusieurs dihalogénures de formule:



X représentant un atome d'halogène.

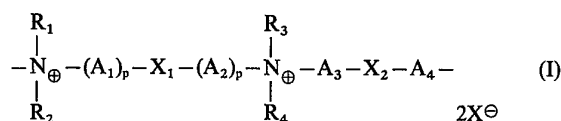
10. Utilisation des polymères selon l'une des revendications 1 à 8 à titre d'ingrédients dans des compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux et de la peau.

11. Utilisation, hors de l'industrie textile, des polymères selon l'une des revendications 1 à 8, comme agents dispersants, émulsionnants ou floculants.

12. Utilisation des polymères selon l'une des revendications 1 à 8 comme agents antimicrobiens, à des fins non thérapeutiques et hors de l'industrie textile.

La présente invention a pour objet de nouveaux polymères du type cationique, leur préparation et leur utilisation.

L'invention a plus précisément pour objet les polymères caractérisés par le fait qu'ils contiennent des motifs de formule:



dans laquelle

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents, représentent chacun un groupement hydrocarbonés éventuellement substitué contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, ou bien

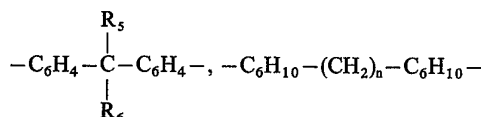
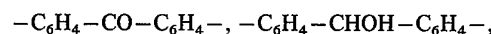
les couples R_1 , R_2 et/ou R_3 , R_4 représentent ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, un hétérocycle pouvant contenir en outre un ou plusieurs autres hétéroatomes d'oxygène ou de soufre;

A_1 , A_2 , A_3 et A_4 , identiques ou différents, représentent chacun un groupement alcoylène ou arylène, substitué ou non, pouvant con-

tenir jusqu'à 20 atomes de carbone;

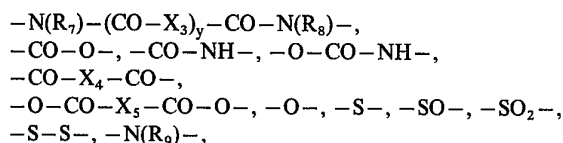
p est un nombre égal à 0 ou 1;

lorsque $p = 0$, X_1 représente un groupement



n étant un nombre entier pouvant varier de 1 à 6,

R_5 et R_6 représentant chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle, substitué ou non, ayant jusqu'à 20 atomes de carbone, ou R_5 et R_6 pouvant former ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont reliés, un cycle à 5 ou 6 chaînons; lorsque $p = 1$, X_1 représente un groupement de formule:



X_3 représentant un alcoylène, éventuellement interrompu par un groupement $-\text{S}-\text{S}-$, un alcénylène, un arylène, un diaminoalcoylène, un diaminoarylène, un dioxyalcoylène, un polyoxyalcoylène ou un dioxyarylène, ou bien

X_3 représentant une liaison covalente directe,

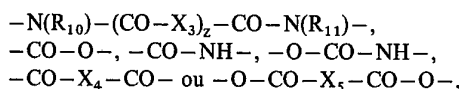
X_4 représentant un groupement diaminoalcoylène, dioxyalcoylène, diaminoarylène, dioxyarylène, polyoxyalcoylène ou dithioalcoylène,

X_5 représentant un groupement alcoylène ou arylène, substitué ou non, ou bien un groupement diaminoalcoylène, diaminoalcoylène ou diaminoarylène éventuellement substitué,

y étant un nombre égal à 0 ou 1,

R_7 , R_8 et R_9 représentant chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant contenir jusqu'à 12 atomes de carbone;

X_2 représente un groupement de formule:



dans laquelle

X_3 , X_4 et X_5 sont définis comme précédemment,

z est un nombre égal à 0 ou 1, et

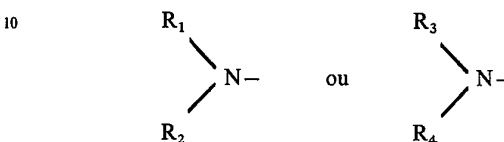
R_{10} et R_{11} représentant indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle pouvant contenir jusqu'à 12 atomes de carbone;

avec la condition que, lorsque $p = 1$ et que X_1 représente un hétéroatome, z soit différent de 0, et

$\text{X}^{\ominus}$ représente un anion.

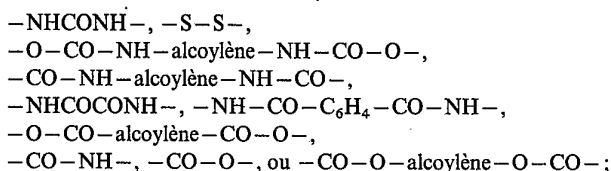
Dans ce qui suit, on désignera par l'expression polymères de formule I les polymères à base de motifs récurrents de formule I.

Les groupes terminaux de polymères de formule I varient notamment avec les proportions des réactifs utilisés dans leur préparation. Ils peuvent être par exemple, selon le cas, soit du type:

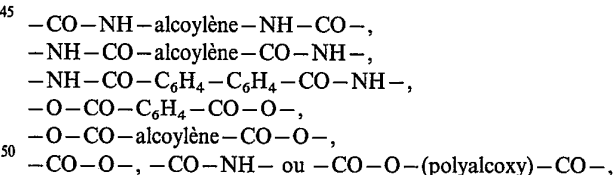


soit du type: XA_1- , XA_2- , XA_3- ou XA_4- .

Dans la formule I, les substituants R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent notamment des groupements alcoyles, cycloalcoyles, alcényles, aryles ou aralcoyles, substitués ou non; par exemple, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement cycloalkylalkyle ayant moins de 20 atomes de carbone et n'ayant de préférence pas plus de 16 atomes de carbone, un groupement cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons, un groupement aralkyle tel qu'un groupement phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone; en particulier, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont des alcoyles ayant 1-10 C; lorsque deux restes R_1 et R_2 ou R_3 et R_4 , attachés à un même atome d'azote, constituent avec celui-ci un cycle, ils peuvent former ensemble un cycle ayant 5 ou 6 chaînons, et le cycle peut comporter en outre un ou plusieurs autres hétéroatomes, notamment d'oxygène ou de soufre; A_1 , A_2 , A_3 et A_4 représentent notamment un groupement alcoylène linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12 atomes de carbone dans la chaîne, et comportant éventuellement 1 ou plusieurs (en particulier 1 à 4) substituants alkyle en ramification, lesdits substituants en ramification ayant en particulier 1 à 10, et notamment 1 à 4 atomes de carbone; X_1 représente notamment un groupement:



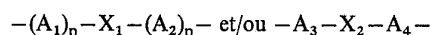
X_2 représente notamment un groupement:



l'alcoylène étant défini comme pour A_1 , A_2 , A_3 et A_4 ci-dessus;

$\text{X}^{\ominus}$ représente un anion dérivé d'un acide minéral ou dérivé d'un acide organique à faible masse moléculaire et, en particulier, un anion halogénure, sulfate, acétate ou paratoluènesulfonate.

Il convient de remarquer que l'invention s'étend aux polymères de formule I dans lesquels les groupements:



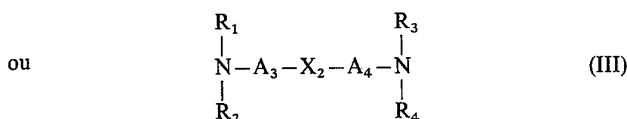
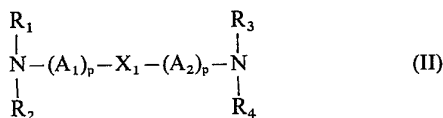
ont plusieurs valeurs différentes dans une même chaîne polymère.

L'invention n'est pas limitée à des polymères de formule I ayant une gamme de poids moléculaires déterminée.

Généralement, ces polymères ont un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 50 000 environ.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des polymères de formule I.

Ce procédé consiste à soumettre à une réaction de polycondensation au moins une amine de formule:



avec un ou plusieurs dihalogénures de formule:

$X - A_3 - X_2 - A_4 - X$ ou $X - (A_1)_p - X_1 - (A_2)_p - X$,

X représentant un atome d'halogène.

On effectue, par exemple, la réaction de polycondensation dans un solvant ou dans un mélange de solvant favorisant les réactions de quaternisation, tels que l'eau, le diméthylformamide, l'acétonitrile, les alcools inférieurs, notamment les alcanols inférieurs comme le méthanol, etc.

La température de réaction peut varier entre 10 et 150° C et, de préférence entre 20 et 100° C.

Le temps de réaction dépend de la nature du solvant, des réactifs de départ et du degré de polymérisation désiré.

On fait généralement réagir les réactifs de départ en quantités équimoléculaires, mais il est possible d'utiliser soit la diamine, soit le dihalogénure en léger excès, cet excès étant inférieur à 20% en moles.

Le polycondensat résultant est éventuellement isolé en fin de réaction soit par filtration, soit par concentration du mélange réactionnel.

Il est possible de régler la longueur moyenne des chaînes en ajoutant, au début ou au cours de la réaction, une faible quantité (1 à 15% en moles par rapport à l'un des réactifs) d'un réactif monofonctionnel tel qu'une amine tertiaire ou un monohalogénure. Dans ce cas, une partie au moins des groupes terminaux du polymère I obtenu est constituée soit par le groupement amine tertiaire utilisé, soit par le groupement hydrocarboné du monohalogénure.

Les polymères de l'invention sont généralement solubles dans au moins un des trois solvants constitués par l'eau, l'éthanol ou un mélange eau/éthanol.

Par évaporation de leur solution, il est possible d'obtenir des films qui présentent notamment une bonne affinité pour les cheveux.

Ils peuvent être utilisés dans les compositions cosmétiques pour le traitement des cheveux et de la peau. Ils améliorent notamment les qualités des cheveux, facilitent le démêlage et protègent les cheveux contre les dégradations dues à l'environnement ou à des traitements cosmétiques à effet dégradant.

Ils peuvent également être utilisés hors de l'industrie textile comme agents antimicrobiens, ou comme agents dispersants, émulsionnants ou floculants. Ils peuvent être utilisés par exemple comme agents de conservation dans les colles, ou comme additifs dans les produits de traitement du cuir ou des dérivés cellulosiques, en particulier du papier.

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

Exemple 1:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, $X^\ominus = Cl^\ominus$,

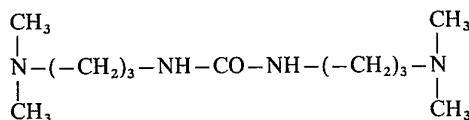
$A_1 = A_2 = -(CH_2)_3-$, $A_3 = A_4 = (CH_2)_2$, $p = 1$,

$X_1 = -NHCONH-$,

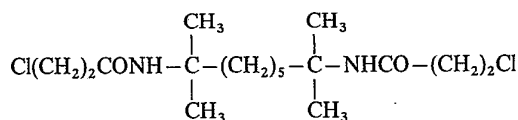
X_2 représente

$-CO-NH-C(CH_3)_2-(CH_2)_5-C(CH_3)_2-NH-CO-$

On chauffe à reflux dans 50 cm³ de méthanol 0,1 mol de diamine:



et 0,1 mol de dichlorure:



Après évaporation du solvant, le résidu est lavé à l'éther éthylique et séché. Le polymère obtenu a une teneur en $Cl^\ominus$ égale à 94% de la valeur théorique.

On a préparé de manière analogue les polymères des exemples suivants:

Exemple 2:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, X_1, A_2, p$ et X sont définis comme à l'exemple 1,

$A_3 = A_4 = CH_2$, et X_2 représente

$-CO-NH-C(C_4H_9)_2-(CH_2)_{10}-C(C_4H_9)_2-NH-CO-$
Teneur en halogène ionique: 94,5% de la théorie.

Exemple 3:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1, R_2, R_3, R_4, X_1, p$ et X sont définis comme à l'exemple 1,

$A_1 = A_2 = (CH_2)_2$, $A_3 = A_4 = CH_2$, et X_2 représente

$-CO-NH-C(CH_3)_2-(CH_2)_6-C(CH_3)_2-NH-CO-$
Teneur en $Cl^\ominus$: 93% de la théorie.

Exemple 4:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, A_2, X_1, p$ et X sont définis comme à l'exemple 1,

$A_3 = A_4 = CH_2$, et X_2 représente

$-CO-NH-C(CH_3)_2-(CH_2)_{10}-C(CH_3)_2-NH-CO-$
Teneur en $Cl^\ominus$: 96,5% de la théorie.

Exemple 5:

Polymère de formule I pour lequel:

R_1, R_2, R_3, R_4, p et X_1 sont définis comme à l'exemple 1,

$A_1 = A_2 = (CH_2)_2$, $A_3 = A_4 = CH_2$, $X^\ominus$ représente $Cl^\ominus$ et X_2

représente
 $-CO-NH-C(C_2H_5)_2-(CH_2)_5-C(C_2H_5)_2-NH-CO-$
Teneur en $Cl^\ominus$: 92,1% de la théorie.

Exemple 6:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1, R_2, R_3, R_4, p, A_1, A_2, A_3$ et A_4 sont définis comme à l'exemple 5,

X_1 représente $-O-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-O-$,

$X^\ominus = Cl^\ominus$ et X_2 représente

$-CO-NH-C(C_4H_9)_2-(CH_2)_4-(C_4H_9)_2-NH-CO-$
Teneur en $Cl^\ominus$: 94% de la théorie.

Exemple 7:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, A_2, p, X_1, A_3, A_4$ et X sont définis comme à l'exemple 1, et

X_2 représente

$-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-$
Teneur en $Cl^\ominus$: 94,3% de la théorie.

Exemple 8:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1, R_2, R_3, R_4, A_1, p, X_1, A_2$ et X sont définis comme à l'exemple 6,

$A_3 = A_4 = (CH_2)_2$, et

X_2 représente $-NH-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-NH-$ (ortho)

Teneur en $Cl^\ominus$: 94,2% de la théorie.

Exemple 9:

Polymère de formule I pour lequel:

R_1, R_2, R_3, R_4, p , et X sont définis comme à l'exemple 7,

$X_1 = -NH-CO(CH_2)_4-CONH-$,

$X_2 = -NH-CO-NH-$,

$A_3 = A_4 = (CH_2)_2$, et

$A_1 = A_2 = -CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$

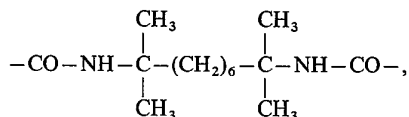
Teneur en $Cl^\ominus$: 99% de la théorie.

Exemple 10:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_8H_{17}$, $A_1 = A_2 = CH_2$, $p = 1$,

$A_3 = A_4 = (CH_2)_2$, $X^\ominus = Cl^\ominus$, X_1 représente



et X_2 représente

$-NH-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-NH-$ (ortho)

Teneur en $Cl^\ominus$: 90% de la théorie.

Exemple 11:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, $A_1, A_2 = (CH_2)_2$, $p = 1$,

$X_1 = -S-S-$,

$A_3 = A_4 = (CH_2)_4$, $X^\ominus = Cl^\ominus$, et

X_2 représente $-O-CO-C_6H_4-CO-O-$ (para)

Teneur en $Cl^\ominus$: 99% de la théorie.

Exemple 12:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_2H_5$, $p = 1$, $X^\ominus = Cl^\ominus$,

$A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = (CH_2)_3$,

X_1 représente $-NH-CO-CO-NH-$, et

X_2 représente $-O-CO-(CH_2)_6-CO-O-$

Teneur en $Cl^\ominus$: 84% de la théorie.

Exemple 13:

Polymère de la formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, $p = 1$,

$A_1 = A_2 = -(CH_2)_2-C(CH_3)_2-$, $A_3 = CH_2$,

$A_4 = (CH_2)_3$, $X^\ominus = Cl^\ominus$,

X_1 représente $-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-$ (para), et X_2 représente $-CO-O-$

Teneur en $Cl^\ominus$: 80% de la théorie.

Exemple 14:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$, $p = 1$, $X^\ominus = Cl^\ominus$,

$A_1 = A_2 = -CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, $A_3 = CH_2$, $A_4 =$

$(CH_2)_2$,

X_1 représente $-O-CO-(CH_2)_4-CO-O-$, et X_2 représente $-CO-NH-$

Teneur en $Cl^\ominus$: 82% de la théorie.

Exemple 15:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = C_2H_5$, $R_3 = R_4 = CH_3$, $A_1 = A_3 = A_4 = CH_2$,

$A_2 = (CH_2)_3$, $p = 1$, $X^\ominus = Cl^\ominus$,

X_1 représente $-CO-NH-$ et X_2 représente

$-CO-O-(CH_2)_4-O-CO-$

Teneur en $Cl^\ominus$: 84% de la théorie.

Exemple 16:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = C_2H_5$, $R_3 = R_4 = CH_3$, $A_1 = A_3 = A_4 = CH_2$,

$A_2 = (CH_2)_3$, $p = 1$, $X^\ominus = Cl^\ominus$, $X_1 = -CO-O-$, et

X_2 représente $-CO-O-(CH_2)_4-O-CO-$

Teneur en $Cl^\ominus$: 81% de la théorie.

Exemple 17:

Polymère de formule I pour lequel:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_4H_9$, $A_1 = A_2 = CH_2$,

$A_3 = A_4 = (CH_2)_2$, $p = 1$, $X^\ominus = Cl^\ominus$, X_1 représente

$-CO-O-(CH_2)_4-O-CO-$ et X_2 représente

$-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-$

Teneur en $Cl^\ominus$: 86% de la théorie.