

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 septembre 2009 (03.09.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/106781 A2

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/81 (2006.01) *A61Q 5/00* (2006.01)
A61Q 1/00 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
A61Q 3/00 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/050238

(22) Date de dépôt international :

16 février 2009 (16.02.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0851227 26 février 2008 (26.02.2008) FR
61/064,549 11 mars 2008 (11.03.2008) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MOUGIN, Nathalie** [FR/FR]; 18, Rue Titon, F-75011 Paris (FR).
JEGOU, Gwenaëlle [FR/FR]; 29, rue des sablons, F-91240 Saint Michel sur Orge (FR).

(74) Mandataire : **DODIN, Catherine**; L'Oreal, RIVER PLAZA - DIPI, 25-29 Quai Aulagnier, F-92665 Asnieres-sur-seine (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A RANDOM ETHYLENIC POLYMER CONTAINING A REACTIVE GROUP AND AN IONISABLE GROUP, COSMETIC TREATMENT METHOD AND NOVEL POLYMERS

(54) Titre : COMPOSITION COSMÉTIQUE COMPRENANT UN POLYMÈRE ÉTHYLÉNIQUE STATISTIQUE COMPRENANT UN GROUPE RÉACTIF ET UN GROUPE IONISABLE, PROCÉDÉ DE TRAITEMENT COSMÉTIQUE ET POLYMÈRES NOUVEAUX

(57) Abstract : The invention relates to novel random ethylenic polymers including at least one particular reactive group (G) and at least one ionisable group. The invention also relates to a cosmetic composition including a cosmetically acceptable medium and such a polymer. The composition can particularly be a capillary composition for hair protection and/or repair, in particular for weakened and/or damaged hair. The invention also relates to a cosmetic treatment method that uses said cosmetic composition.

(57) Abrégé : La présente demande concerne des nouveaux polymères éthyléniques statistiques, comprenant au moins un groupe réactif (G) particulier, et au moins un groupe ionisable. L'invention a également pour objet une composition cosmétique comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et un tel polymère. Ladite composition peut notamment être une composition capillaire pour la protection et/ou la réparation des cheveux, en particulier des cheveux affaiblis et/ou abîmés. L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique employant ladite composition cosmétique.

WO 2009/106781 A2

Composition cosmétique comprenant un polymère éthylénique statistique comprenant un groupe réactif et un groupe ionisable, procédé de traitement cosmétique et polymères nouveaux

5

La présente invention a trait à de nouveaux polymères ainsi qu'aux compositions notamment cosmétiques les comprenant.

10 On a constaté que les cheveux qui ont été sensibilisés (abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations, des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

15 Pour pallier ces problèmes, il a été proposé d'utiliser des compositions capillaires de soin comprenant des agents conditionneurs, notamment des polymères cationiques ou des silicones. Ces compositions permettent d'améliorer le démêlage et la douceur des cheveux lors de leur application; toutefois, ces effets disparaissent rapidement au fur et à mesure des shampooings. Il est donc nécessaire
20 d'appliquer très régulièrement ces compositions pour en conserver le bénéfice, ce qui peut entraîner certains effets indésirables tels qu'un alourdissement de la coiffure ou un manque de légèreté des cheveux; ou encore un manque de lissage, les cheveux n'étant pas homogènes de la racine à la pointe; ou encore une insuffisance concernant la brillance.

25 De plus en raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères conditionneurs se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées et peuvent conduire à des effets indésirables tels qu'un toucher désagréable et chargé, un raidissement des cheveux et une adhésion inter-fibres affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas de cheveux fins, qui manquent de
30 nervosité et de volume.

Il s'avère donc que les compositions cosmétiques actuelles contenant des agents conditionneurs ne donnent pas complètement satisfaction concernant le démêlage, la douceur et le coiffage des cheveux sensibilisés.

35 Il a été proposé, notamment par la demande EP1321125, des compositions cosmétiques capillaires non tackantes (non collantes), susceptibles de former, sur le cheveu, un gainage résistant aux shampooings, ce qui permet de résoudre certains des problèmes ci-dessus mentionnés; ces compositions comprennent des copolymères à squelette non siliconé, ayant au moins deux fonctions chimiques réactives et non photoactivables. A titre d'exemple, il y est mentionné le polyméthacrylate de glycidyle, qui n'est pas soluble directement dans les milieux aqueux ou hydroalcooliques usuellement employés en capillaire, et qui doit être véhiculé dans
40 des solvants de type ester ou cétone, notamment méthyléthylcétone.

Par ailleurs, l'utilisation d'un homopolymère tel que décrit dans ce document ne permet pas de moduler aisément les propriétés mécaniques et/ou chimiques, notamment les propriétés de solubilité, dudit polymère. Le gainage du cheveu obtenu est plutôt rigide. Il existe donc un intérêt à obtenir des gainages sur cheveux, ayant des propriétés mécaniques plus modulables, souples ou rigides.

Ainsi, la présente invention a pour but de pallier les inconvénients de l'art antérieur et de proposer des copolymères qui présentent notamment de bonnes propriétés de solubilité dans les solvants hydrophiles, tels que eau et/ou alcools, et peuvent donc aisément être employés dans les milieux cosmétiques aqueux ou hydroalcooliques, tout en pouvant également être employés dans les milieux non aqueux, tels que les milieux huileux, comprenant des huiles de silicone et/ou des esters gras, par exemple.

Par ailleurs, les propriétés mécaniques et/ou chimiques des polymères selon l'invention peuvent être aisément modulées, en choisissant de manière adéquate la nature et/ou la quantité des monomères employés, notamment des monomères additionnels. Ceci est obtenu en choisissant des polymères portant à la fois des groupes réactifs bien particuliers et des groupes ionisables.

Des polymères comprenant des motifs de type succinimidoxycarbonyle sont connus dans l'art antérieur, notamment par la demande US2004/0034171. Les polymères des exemples sont préparés par polymérisation de méthacrylate de méthyle et de N-acryloxysuccinimide en présence d'un stabilisant de dispersion macromoléculaire, notamment un polymère tel que la PVP, qui va enrober la surface des particules de polymère et ainsi en diminuer la réactivité (les groupements réactifs étant moins accessibles) vis-à-vis d'entités partenaires. On obtient ainsi des particules de polymères, lesdites particules étant obtenues grâce à l'ajout du polymère dispersant qui va stabiliser la particule formée. Les particules de polymère non réticulé ainsi préparées sont de taille élevée (environ 6 à 8 microns). Cette taille importante peut entraîner des problèmes de stabilité (risque de décantation) qui peuvent dissuader de les employer en cosmétique. Par ailleurs, lors de l'introduction de telles particules dans une composition cosmétique, les polymères dispersants les enrobant peuvent interagir avec certains autres constituants de la formule, et entraîner la déstabilisation de ladite composition. Enfin, les polymères préparés dans les exemples, à base de méthacrylate de méthyle, conduisent à un gainage plutôt rigide, généralement non souhaitable.

La présente invention a pour but de pallier les inconvénients de l'art antérieur et propose donc des polymères qui se différencient de ceux décrits dans le document ci-dessus dans la mesure où ils ne comprennent pas de stabilisant de dispersion macromoléculaire, et sont préférentiellement solubles dans le milieu, notamment aqueux ou hydroalcoolique. Ceci permet d'éviter, à la fois, les problèmes

de décantation et les problèmes d'interaction avec d'autres constituants de la formule, liés à la présence, dans l'art antérieur, d'agent stabilisant.

Un objet de la présente invention est donc une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un polymère éthylénique statistique tel que défini ci-après, comprenant au moins un groupe réactif (G) et au moins un groupe ionisable.

L'invention a également pour objet les polymères nouveaux en tant que tels.

La demanderesse a en effet découvert que les problèmes énoncés ci-dessus peuvent être résolus en appliquant sur les matières kératiniques, et notamment les cheveux, une composition comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un copolymère éthylénique selon l'invention.

Sans être tenu par la présente explication, on peut envisager que ledit copolymère va former, par réaction chimique avec un substrat kératinique tel que le cheveu ou l'ongle, voire la peau, et/ou avec une fonction complémentaire portée par un polymère, identique ou non, ou par une molécule, un dépôt sur ledit substrat kératinique.

Dans le cas d'une utilisation dans le domaine capillaire, le dépôt peut avantageusement être rémanent aux shampooings; il présente des propriétés cosmétiques améliorées et rémanentes, supprimant la nécessité d'appliquer régulièrement un conditionneur classique. On peut ainsi diminuer fortement les effets indésirables mentionnés précédemment.

De par la présence de groupes ionisables, le copolymère selon l'invention est avantageusement véhiculable dans l'eau et/ou les milieux hydroalcooliques; il peut également être véhiculé dans les huiles de silicone et/ou les esters gras, selon la nature du contre ion employé.

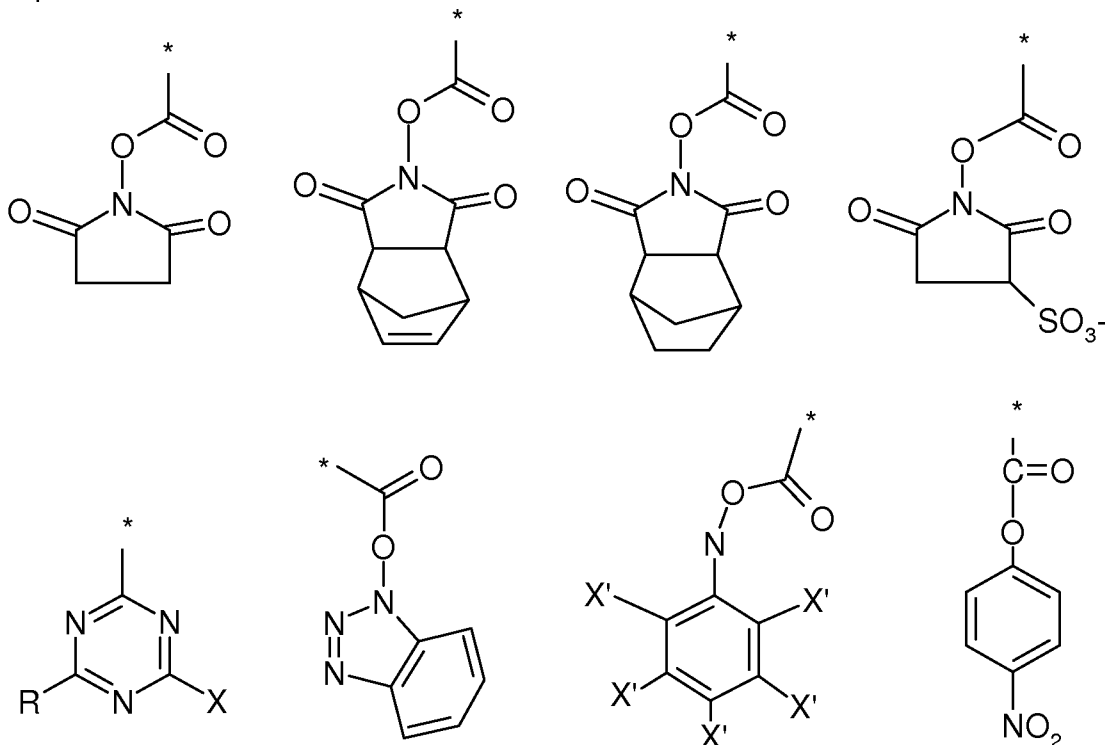
De plus, il possède une bonne stabilité à l'hydrolyse en milieux aqueux ou hydroorganique, donc est susceptible d'être utilisé dans une large gamme de formulations (émulsions, solution ou dispersion aqueuses, gel aqueux).

Un autre avantage de l'invention réside dans la facilité de mise en œuvre et de mise en solution desdits copolymères, d'où une formulation plus aisée de ces copolymères.

Le polymère selon l'invention est un copolymère statistique. De préférence, il est linéaire. Ceci exclut donc les copolymères séquencés ou à blocs, ou encore les copolymères alternés.

Le polymère selon l'invention est un copolymère éthylénique, ce qui signifie qu'il est obtenu par polymérisation d'au moins deux monomères comprenant une insaturation éthylénique.

Le polymère selon l'invention comprend donc au moins un groupe réactif (G) choisi parmi ceux de formule suivante :



dans lesquelles :

- 5 - X est un atome d'halogène, notamment Cl et F,
- R est un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène, notamment Cl,
- X', identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes d'hydrogène et d'halogènes, notamment F et/ou Cl;
- * symbolisant le point d'accroche du groupement sur le monomère.

10

Le polymère selon l'invention comprend également au moins un groupe ionisable, qui peut être choisi parmi les groupes anionisables et les groupes cationisables.

- Par groupe ionisable selon l'invention, on entend tout groupe qui, soit par sa nature chimique propre, soit en fonction du milieu et/ou du pH dans lequel il se trouve, sera sous forme ionique. Selon sa nature chimique, il pourra être cationique, anionique ou amphotère. Ces motifs ne possèdent pas une charge permanente quelque soit le pH. L'unité n'est pas forcément ionique à chacun des pH.

15

Parmi les groupes anionisables, on peut citer les groupes comportant une fonction acide (Y) tels que :

20

- le radical carboxylique : $-\text{COOH}$,
- le radical sulfonique : $-\text{SO}_3\text{H}$,
- le radical : $-\text{OSO}_3\text{H}$

- le radical phosphonique : $-(\text{O})\text{P}(\text{OH})_2$

25

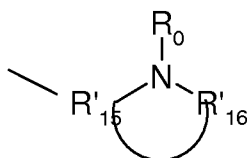
- le radical phosphorique : $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$

- ainsi que leurs formes salifiées organiques ou minérales.

Les groupes acides peuvent être neutralisés, partiellement ou totalement, par une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$; ou par une base organique telle qu'une alkylamine tertiaire, qui peut
 5 comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène, par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer la triéthylamine.

Parmi les groupes cationisables, on peut citer les groupes comportant une fonction (X) choisie parmi :

- 10 -a) les radicaux amine de formule $-\text{N}(\text{R}_{15})(\text{R}_{16})$ ou leurs sels organiques ou minéraux, avec R_{15} et R_{16} représentant, indépendamment l'un de l'autre :
- (i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et pouvant comprendre 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P, notamment un groupement méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, isobutyle, lauryle, stéaryle;
 - (ii) un groupement oxyde d'alkylène de formule $-(\text{R}_{17}\text{O})_r\text{R}_{18}$ avec R_{17} représentant un alkylène linéaire ou ramifié en $\text{C}_2\text{-C}_4$, R_{18} est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{30} et r est compris entre 1 et 250 inclus ;
 - 20 (iii) R_{15} et R_{16} peuvent former avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle pouvant en outre être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7
 25 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N ;
- b) un cycle :



- 30 dans lequel :
- R_0 est choisi parmi $-\text{CH}_3$ et $-\text{C}_2\text{H}_5$, et
 - R'_{15} et R'_{16} forment avec l'atome d'azote un cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle
 35 pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N, par exemple, le groupe ionisable peut constituer un cycle aromatique ou non comportant un groupement amine tertiaire cationisable ou peut représenter un hétérocycle aromatique ou non, contenant un azote tertiaire, cationisable.
- 40

-c) un groupement guanidino ou amidino

-d) un radical ammonium quaternaire de formule : $-N^+(R^{12})_3$, Z^- dans lequel R^{12} est un radical alkyle, identique ou différent, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} ; et Z est un atome d'halogène tel que Br, Cl ou bien $-OSO_3CH_3$;

- e) et leurs mélanges.

Parmi les groupes cationisables, on peut citer les radicaux pyridinyle, indolyle, isoindolinyle, imidazolyle, imidazolinyle, piperidinyle, pyrazolyle, quinolinyle, pyrazolinyle, piperazinyle, pyrrolidinyle, quinidinyle, thiazolinyle, morpholinyle, guanidino, amidino, et leurs combinaisons.

Les motifs amines peuvent éventuellement être neutralisés et/ou quaternisés, partiellement ou totalement. Parmi les sels, on peut citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide bromhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide borique, l'acide phosphorique. On peut également citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide gluconique, l'acide 2-éthylcaproïque, l'acide oléique, l'acide béhénique, l'acide stéarique, le chlorhydrate de bétaine et l'acide PEG-diacide.

Les groupes amines peuvent être quaternisés par des composés à halogène mobile, notamment des halogénures d'alkyles tels que des chlorures ou des bromures d'alkyles en C_1 - C_{12} , et par exemple le bromure de méthyle ou le chlorure d'éthyle. Ces groupes peuvent encore être quaternisés par des composés à halogène mobile comportant des fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques, notamment le chloroacétate de sodium; ou par des sulfones cycliques, par exemple la propanesulfone. On obtient ainsi des monomères hydrophiles amphotères (ou bétaines, ayant au moins une charge (+) et au moins une charge (-) portées par le même monomère). La quaternisation peut être effectuée sur le polymère déjà synthétisé ou sur les monomères de départ, avant polymérisation.

La neutralisation et/ou la quaternisation peuvent être totales ou partielles.

Plus particulièrement, les groupes ionisables peuvent être choisis parmi :

- les groupes anionisables suivants : $-COOH$, $-CH_2COOH$, $-(CH_2)_2COOH$, $-(CH_2)_3COOH$, $-(CH_2)SO_3H$, $-(CH_2)_2SO_3H$, $-(CH_2)_3SO_3H$, $-O(CH_2)_3SO_3H$, $-C(COOH)(CH_3)-$ et $-CH_2-C(COOH)(CH_3)-CH_2-$ (les deux derniers étant des groupes divalents);

pour lesquels les neutralisants éventuels peuvent notamment être choisis parmi NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH , la triéthylamine ou la triéthanolamine;

- les groupes cationisables suivants : $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$, $-O-(CH_2)_3-N(CH_2CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-N(CH_2CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-N(CH_3)-(CH_2)_2-$ et $-(CH_2)_3-N(CH_3)-(CH_2)_3-$ (les deux derniers étant des groupes divalents); pour lesquels les
5 neutralisants éventuels peuvent être choisis parmi HCl, l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide tartrique;
ainsi que les groupes quaternaires suivants : $-N^+(CH_3)_3$ et $-N^+(C_2H_5)_3$.

D'une manière générale, le polymère selon l'invention peut être obtenu par poly-
10 mrisation radicalaire classique, par polymrisation radicalaire contrôlée ou bien
par polymrisation anionique, comme décrit dans "Radical polymerization and
anionic polymerization" dans l'ouvrage "Principles of polymerization" de ODIAN
3^{ème} ed. Wiley Interscience.

Il peut s'agir de polymrisation en solution, en dispersion ou en émulsion, en l'ab-
15 sence de stabilisant de type tensioactif ou polymère.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, on peut préparer le polymère
selon l'invention par copolymrisation d'au moins un monomère éthylénique (A)
portant au moins un groupe réactif, avec au moins un monomère éthylénique (B)
20 portant au moins un groupe ionisable; et éventuellement avec un ou plusieurs mo-
nomères additionnels non ioniques (B').

Dans ce cas, il est clair que la répartition des monomères, et donc des groupes
réactifs, sur la chaîne polymérique, est dépendante de la réactivité de l'ensemble
des monomères mis en jeu, et/ou du procédé utilisé.

Dans ce mode de réalisation, le monomère éthylénique (A) réactif peut être utilisé
seul ou en mélange; il représente de préférence 0,1 à 60% en poids, notamment 1
à 55% en poids, voire 5 à 50% en poids, encore mieux 8 à 45% en poids, préfé-
rentiellement 10 à 35% en poids, du poids total du polymère.

Le monomère éthylénique (B) ionique, portant le/les groupes ionisables peut être
30 utilisé seul ou en mélange.

Lorsque le polymère comprend au moins un monomère éthylénique additionnel,
non ionique (B'), ce dernier peut être présent seul ou en mélange.

Dans le polymère selon l'invention, le/les monomères éthyléniques ioniques (B), et
35 le/les éventuels monomères additionnels non ioniques (B') représentent de préfé-
rence 40 à 99,9% en poids, notamment 45 à 99% en poids, voire 50 à 95% en
poids, encore mieux 55 à 92% en poids, préférentiellement 65 à 90% en poids, du
poids total du polymère.

Ainsi, lorsque le polymère ne comprend pas de monomères additionnels non ioni-
40 ques (B'), et donc ne comprend, outre les monomères (A), que des monomères
éthyléniques ioniques (B), lesdits monomères (B) représentent de préférence 40 à
99,9% en poids, notamment 45 à 99% en poids, voire 50 à 95% en poids, encore
mieux 55 à 92% en poids, préférentiellement 65 à 90% en poids, du poids total du

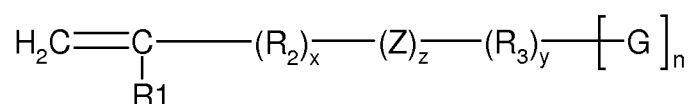
polymère.

Dans un second mode de réalisation de l'invention, on peut préparer le polymère selon l'invention par polymérisation d'au moins un monomère éthylénique (B) portant au moins un groupe ionisable, éventuellement avec au moins un monomère éthylénique additionnel non ionique (B'); puis réaction ultérieure de greffage sur ledit polymère déjà formé, d'un composé (C) portant les groupes réactifs (G) tels que définis ci-dessus.

Dans ce mode de réalisation, le monomère éthylénique (B) ionique, portant le/les groupes ionisables peut être utilisé seul ou en mélange; lorsque le polymère comprend au moins un monomère éthylénique additionnel, non ionique, ce dernier peut également être présent seul ou en mélange. Lorsque le polymère comprend un ou plusieurs monomères additionnels non ioniques (B'), de préférence le/les monomères éthyléniques ioniques (B) représentent au moins 50% en poids, notamment 55 à 99% en poids, voire 60 à 95% en poids du poids total du mélange formé par le/les monomères éthyléniques ioniques (B) et le/les monomères additionnels non ioniques éventuels (B').

Le composé (C) peut être utilisé en une quantité telle, dépendant de sa nature chimique et/ou de son poids moléculaire, qu'au moins 0,1% des fonctions réactives, notamment au moins 1% en poids, voire au moins 5% en poids, desdites fonctions, (portées par le polymère B+B') ne soient pas greffées initialement (= réactives).

Parmi les monomères éthyléniques (A) portant au moins un groupe réactif, susceptibles d'être utilisés pour former le polymère de l'invention, on peut citer les monomères de formule :



dans lesquelles :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, notamment un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle; de préférence R1 est H ou méthyle;

- Z est un groupement divalent choisi parmi -C(O)O-, -CONH-, -CONCH₃-, -OC(O)-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO-, -CO-CH₂-CO-; de préférence, Z est choisi parmi C(O)O, OC(O) et CONH;

- x est 0 ou 1; de préférence 0;

- z est 0 ou 1; de préférence 1;

- y est 0 ou 1;

- n est 1 ou 2; étant donné que si y=0, alors n=1;

De préférence, si z=0, alors x ou y =0;

- R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, notamment 2 à 26, voire 3 à 16, pouvant comprendre 1 à 18, notamment 1 à 3, hétéroatomes
5 choisis parmi O, N, S, F, Si et P, de préférence S;

- R3 est un radical divalent (si n=1) ou trivalent (si n=2), carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, notamment 2 à 26, voire 3 à 16, pouvant comprendre 1 ou 2 hétéroatomes
10 choisis parmi O, N, S, F, Si et P, de préférence S;

- G est un groupe réactif tel que défini plus haut.

Le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la
15 chaîne, ou interrompre la chaîne, dudit radical R2 ou R3, ou bien ledit radical R2 ou R3 peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que hydroxy ou amino (NR'R" avec R' et R" identiques ou différents représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22, notamment méthyle ou éthyle).

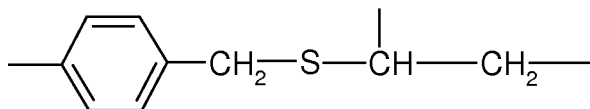
20 Notamment les radicaux R2 et R3 peuvent être :

- un radical alkylène tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;

- un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par
25 un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, F, Si et/ou P; ou bien un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou encore un radical -phényl-NH-;

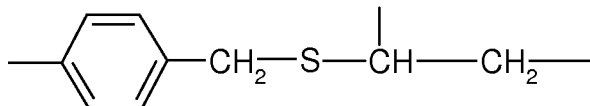
30 - un radical de formule -C₆H₄-CH₂-S-CH₂-CH₂-, -CH₂-S-CH₂CH₂-; -CH₂-O-CO-O-, CH₂-CH₂-O-CO-O-, -CH₂-CO-O-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -[(CH₂)₅-CO-O]_n-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -(CH₂)₂-O-, -CH₂-O-CO-NH-, -CH₂-CH₂-O-CO-NH-; -CH₂-NH-CO-NH-, -CH₂-CH₂-NH-CO-NH-, -CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CH(NR'R")-, -CH₂-CH(NR'R")-, -CH₂-CH₂-CH₂-NR'-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-; -CH₂-CH₂-CHR'-O- avec R' et R" représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22 comprenant éventuellement 1 à 12 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
35 - ou un mélange de ces radicaux;

Le radical R3 peut également être le radical trivalent :



On préfère tout particulièrement les monomères (A) dans lesquels :

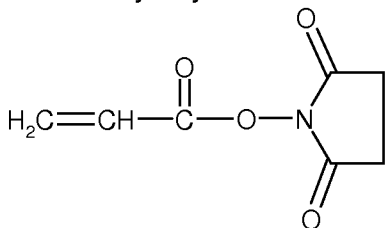
- $x=y=z=0$ et $n=1$, ou
- $x=y=0$ et $z=1$ avec $Z = \text{COO}$, OCO ou CONH , ou
- $x=z=0$ et $y=1$ avec R_3 étant un radical divalent ou trivalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, notamment 2 à 26, voire 3 à 16, pouvant comprendre 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P, de préférence S; notamment un radical $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, ou un radical :



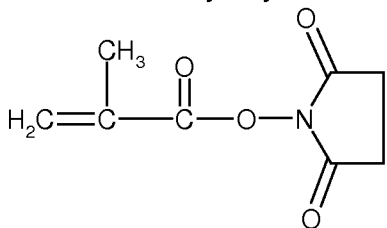
10

Notamment, le monomère (A) apportant la fonction réactive peut être choisi parmi, seul ou en mélange :

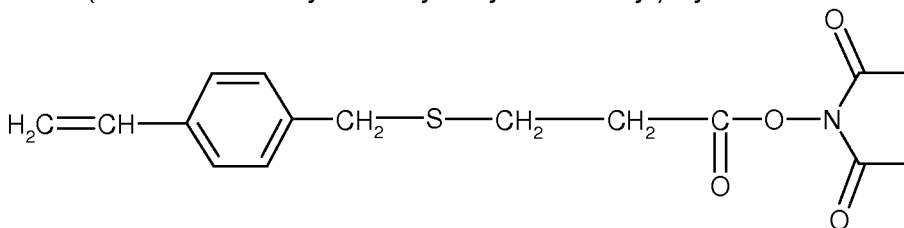
- le N-acryloxysuccinimide de formule :



- 15 - le N-méthacryloxysuccinimide de formule :

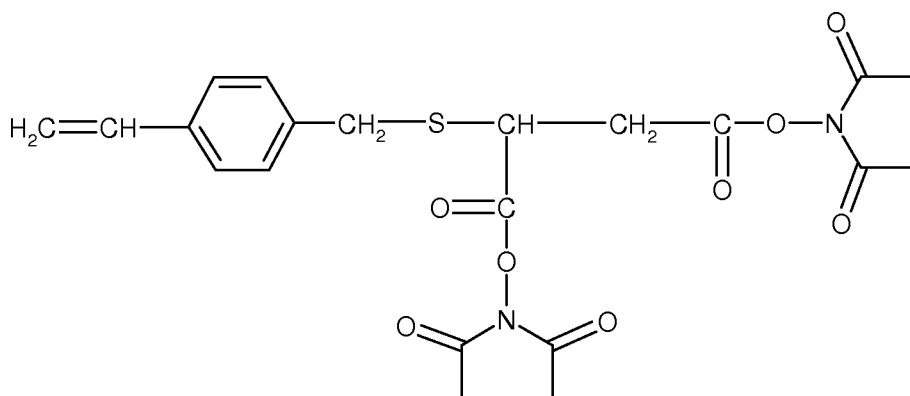


- le 4-(2-succinimidoxycarbonyl)éthylthiométhylstyrène de formule :

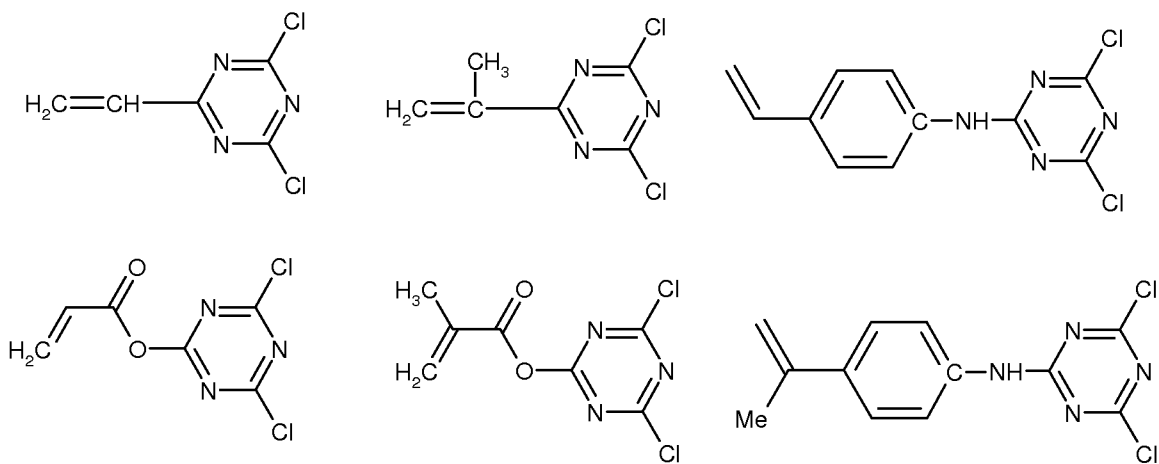


- le composé de formule :

11



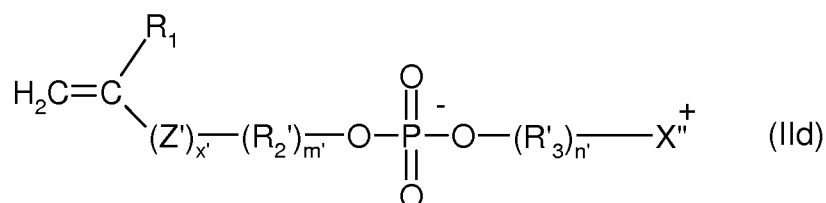
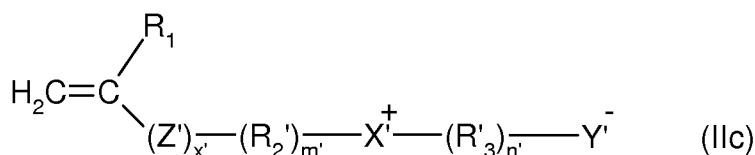
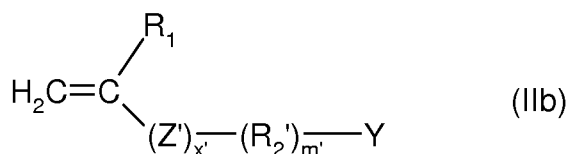
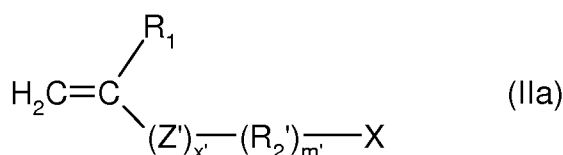
- les vinyldichlorotriazines de formule :



Parmi les monomères éthyléniques (B) portant au moins un groupe ionisable, susceptibles d'être utilisés pour former le polymère de l'invention, on peut citer, seul ou en mélange :

- 10
- les monomères cationiques de formule (IIa),
 - les monomères anioniques de formule (IIb),
 - les monomères amphotères de formules (IIc) et (IId):

12



dans lesquelles :

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, notamment un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle; de préférence R₁ est H ou méthyle;

- Z' est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO-, -CO-CH₂-CO-; de préférence, Z' est choisi parmi COO et CONH.

- x' est 0 ou 1, de préférence 1.

- R'₂ est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, notamment 2 à 26, voire 3 à 16, pouvant comprendre 1 à 18, notamment 1 à 3, hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

Dans le radical R'₂, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit radical R'₂, ou bien ledit radical R'₂ peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que hydroxy ou amino (NH₂, NHR' ou NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₂₂, notamment méthyle ou éthyle).

Notamment R'₂ peut être :

- un radical alkylène tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;
- un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par
- 5 un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 25 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, F, Si et/ou P; ou bien un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 25 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- un radical de formule -CH₂-O-CO-O-, CH₂-CH₂-O-CO-O-, -CH₂-CO-O-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -[(CH₂)₅-CO-O]_n-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -(CH₂)₂-O-, -CH₂-O-CO-NH-, -CH₂-CH₂-O-CO-NH-, -CH₂-NH-CO-NH- ou -CH₂-CH₂-NH-CO-NH-, -CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH₂-CH₂-NR'-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CHR'-O- avec R' et R'' représentant un alkyle linéaire
- 10 ou ramifié en C1-C22 comprenant éventuellement 1 à 12 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- ou un mélange de ces radicaux;
- m' est 0 ou 1;
- 20 - X (dans la formule IIa) est tel que défini plus haut;
- Y (dans la formule IIb) est tel que défini plus haut;
- 25 - X⁺ est un groupe divalent de formule -N⁺(R₆)(R₇)- avec R₆ et R₇ représentant, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 25 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; soit (ii) R₆ et R₇ peuvent former avec l'atome d'azote un premier cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit premier cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S et N.
- 30 Par exemple, R₆ et R₇ peuvent être choisis parmi un groupement méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle ou isobutyle.
- 35 Parmi les radicaux X⁺ préférés, on peut citer les radicaux divalents à ammonium quaternaire, dérivés de cycle de type pyridine, indolyle, isoindolynyle, imidazolyle, imidazolynyle, piperidynyl, pyrazolynyl, pyrazolyl, quinoline, pyrazolynyl, pyridynyl, piperazinyl, pyrrolidynyl, quinidynyl, thiazolynyl, morpholine, et leurs mélanges.
- 40

- Y^{''} est un groupement choisi parmi -COO⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -PO₃²⁻ et -OPO₃²⁻.

- R'³ est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

Dans le radical R'³, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit radical R'³, ou bien ledit radical R'³ peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que hydroxy ou amino (NH₂, NHR' ou NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, notamment méthyle ou éthyle).

Notamment R'³ peut être :

- un radical alkylène tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;

- un radical phénylène -C₆H₄- (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou bien un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

- un radical de formule -CH₂-O-CO-O-, -CH₂-CH₂-O-CO-O-, -CH₂-CO-O-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -[(CH₂)₅-CO-O]_n-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -(CH₂)₂-O-, -CH₂-O-CO-NH-, -CH₂-CH₂-O-CO-NH-, -CH₂-NH-CO-NH- ou -CH₂-CH₂-NH-CO-NH-, -CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH₂-CH₂-NR'-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-; -[CH₂-CH₂-O]_n- et -[CH₂-CH(CH₃)-O]_n-, -CH₂-CH₂-CHR'-O- avec R' et R'' représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22 comprenant éventuellement 1 à 12 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

- ou un mélange de ces radicaux;

- n' est compris entre 1 et 100, de préférence 1 et 5 inclus.

- X⁺⁺ est un groupement de formule -N⁺R₆R₇R₈ avec R₆, R₇ et R₈ représentant, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; soit (ii) R₆ et R₇ peuvent former avec l'atome d'azote un premier cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit premier cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S et N.

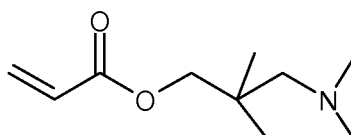
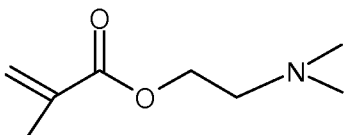
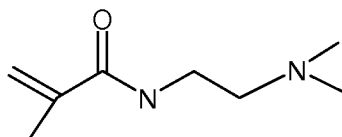
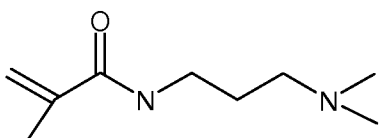
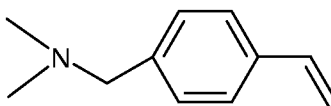
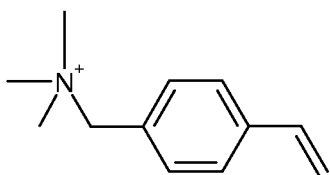
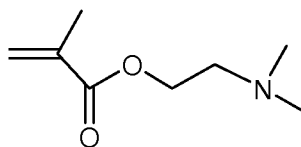
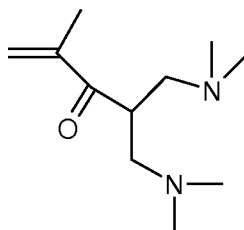
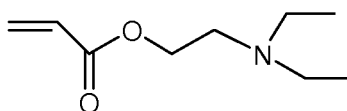
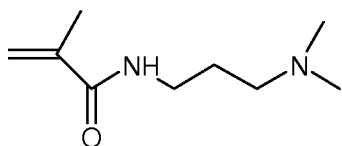
Par exemple, R6, R7 et R8 peuvent être choisis parmi un groupement méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, isobutyle, octyle, lauryle ou stéaryle.

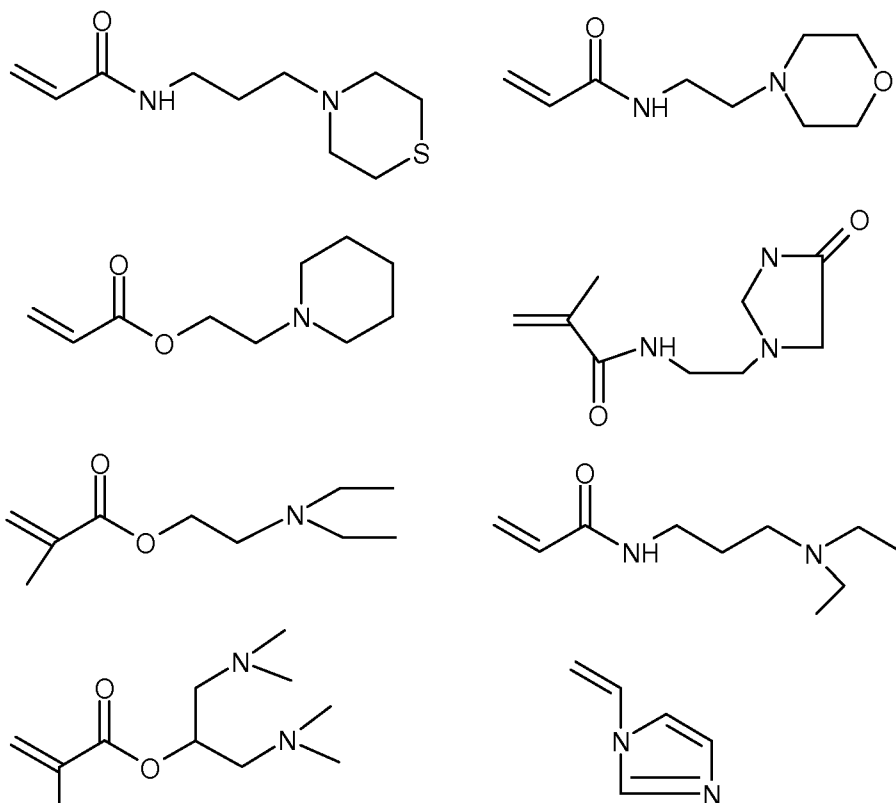
Parmi les radicaux X⁺ préférés, on peut citer les radicaux triméthylammonium, triéthylammonium, N,N-diméthyl,N-octylammonium et N,N-diméthyl,N-laurylammonium.

Les monomères (B) ne doivent de préférence pas porter de groupes susceptibles de les faire réagir avec les groupes réactifs G portés par les monomères (A). Ils ne doivent réagir avec les monomères (A) que par polymérisation éthylénique.

Les monomères de formule (IIa) peuvent être neutralisés, totalement ou partiellement, par des agents neutralisants, qui peuvent être choisis parmi les acides minéraux ou organiques tels que définis plus haut. Ils peuvent également être quaternisés, totalement ou partiellement.

Parmi les monomères de formule (IIa) préférés, on peut citer :





- 5 Parmi les monomères de formule (IIa) particulièrement préférés, on peut citer le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminopropyle, le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de morpholinoéthyle, et leurs mélanges.
- 10 Parmi les monomères anioniques préférés, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acrylate de 2-carboxyéthyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$); l'acide styrènesulfonique, l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, le (méth)acrylate de sulfopropyle, et les sels de
- 15 ceux-ci.

Parmi les monomères de formule (IIc) ou (IId) préférés, on peut citer la N,N-diméthyl-N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaine (notamment la SPE de la société Raschig), la N,N-diméthyl-N-(3-méthacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaine (SPP de Raschig), la

20 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bétaine (SPV de Raschig), ainsi que la 2-méthacryloyloxyéthylphosphorylcholine.

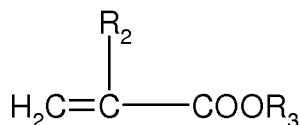
Le copolymère selon l'invention peut en outre comprendre des monomères additionnels (B'), qui sont donc non ioniques, et qui peuvent être choisis parmi les mo-

25

nomères suivants, seuls ou en mélange:

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

5 -(ii) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle R₂ est l'hydrogène ou méthyle (CH₃)

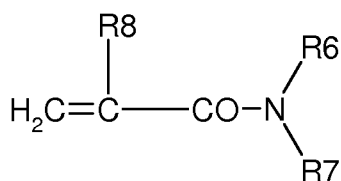
et R₃ représente :

- 10 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si(R₄R₅R₆) et -Si(R₄R₅)O, dans lesquels
- 15 R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle; notamment R₃ peut être un groupe hydroxy (C₁-C₄)alkyle ou un groupe alcoxy(C₁₋₄) alkyle(C₁₋₄);
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
- 20 - un groupe aralkyle en C₄-C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-
- 25 hydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s)
- 30 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents re-
- présentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe
- 35 phényle,
- un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₂H₄)_m-bénényle; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m.
- 40 notamment R₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle notamment éthyl-2-hexyle, octyle, lauryle, isooc-

tyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluorooctyle; furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle, 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle, phényle, isobornyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle, ou un groupe $-(OC_2H_4)_m-OH$, $-(OC_2H_4)_m$ -méthyle, $-(OC_3H_6)_m-OH$.

On peut notamment citer les (méth)acrylates de méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle notamment éthyl-2-hexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluorooctyle; furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle, 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle, phényle, isobornyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle; ainsi que les (méth)acrylates de poly(éthylène glycol), d'alkyl-poly(éthylène glycol) et de phényl-poly(éthylène glycol).

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



- dans laquelle R_8 désigne H ou méthyle;
et R_7 et R_6 identiques ou différents représentent :
- un atome d'hydrogène; ou
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi $-OH$, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-Si(R_4R_5R_6)$ et $-Si(R_4R_5)O$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle; notamment R_6 et/ou R_7 peut être un groupe hydroxy (C1-C4)alkyle ou un groupe alcoxy(C₁₋₄) alkyle(C₁₋₄);
 - un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C1-C4), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis

parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C1-4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle;

- un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₂H₄)_m-OH, -(OC₂H₄)_m-méthyle ou -(OC₂H₄)_m-bénényle; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₃H₆)_m-OH; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m.

Notamment R₆ et/ou R₇ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle notamment éthyl-2-hexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluorooctyle; furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle, 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle, phényle, isobornyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle, ou un groupe -(OC₂H₄)_m-OH, -(OC₂H₄)_m-méthyle, -(OC₃H₆)_m-OH.

On peut notamment citer le N-éthyl(méth)acrylamide, le N-butyl(méth)acrylamide, le N-t-butyl(méth)acrylamide, le N-isopropyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutyl(méth)acrylamide, le N-octyl(méth)acrylamide, le N-dodécyl(méth)acrylamide, le N-undécyl(méth)acrylamide, le N-2-hydroxypropyl(méth)acrylamide, le (méth)acrylamide et le N,N-diméthyl(méth)acrylamide.

-(iv) les composés vinyliques de formule : CH₂ = CH-R₉,

dans laquelle R₉ est un groupe hydroxyle; un halogène (Cl ou F); un groupe -OR₁₀ où R₁₀ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); un groupe acétamide (NHCOCH₃); un groupe OCOR₁₁ où R₁₁ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle), cycloalkyle en C3-C12, aryle en C3-C20 ou arallyle en C4-C30; ou encore R₉ est choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,
 - un groupe arylealkyle ou alkylaryle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ou benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non, tels que la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame;
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.
- On peut notamment citer le vinylcyclohexane et le styrène; les esters de vinyle tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle; les éthers de vinyle tels que le vinyléthyléther, le vinylisobutyléther et le vinylméthyléther; la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame.
- (v) les composés allyliques de formule :
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$ ou $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$ dans lesquelles R₉ a la même signification que ci-dessus.
 On peut notamment citer l'allylméthyléther, le 3-allyloxy-1,2-propanediol de formule $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ et le 2-allyloxyéthanol de formule $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$.
- (vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane, ou les (méth)acrylamides siliconés.
- Parmi les monomères non ioniques plus particulièrement préférés, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères plutôt hydrophiles suivants pour lesquels la T_g est donnée entre parenthèse à titre indicatif :
- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle comprend 2 à 4 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (T_g = 15°C), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (55°C), le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle, le

(méth)acrylamide de N-(2-hydroxypropyle);

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'alkoxy(C₁₋₄) alkyle(C₁₋₄) tels que les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de méthoxyéthyle, de 2-éthoxyéthyle, de méthoxypropyle et de di-(2-éthoxyéthyle); plus particulièrement le méthacrylate

5 de 2-éthoxyéthyle;

- le (méth)acrylamide et le N,N-diméthyl(méth)acrylamide;

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides à groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_4 , par exemple les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de polyéthylèneglycol (à terminaison méthoxy ou hydroxy);

10 et plus particulièrement le méthacrylate de polyéthylèneglycol à terminaison hydroxy ($n=8, 10, 12, 45, 90$ ou 200) et le méthacrylate de polyéthylèneglycol à terminaison méthoxy ($n=8, 10, 12, 45, 90$ ou 200)($T_g = -55^\circ C$).

- les vinyllactames telles que la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame;

- les vinyléthers tels que le vinylméthyléther ($T_g = -34^\circ C$) et le vinyléthyléther;

15 - la vinylacétamide;

- les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose et le (méth)acrylate d'éthyleglucoside.

Parmi les monomères non ioniques plutôt hydrophobes plus particulièrement préférés, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants pour lesquels la T_g est donnée entre parenthèse à titre indicatif :

- l'acrylate de t-butylbenzyle, l'acrylate de t-butylcyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle ($94^\circ C$), l'acrylate de furfuryle, l'acrylate de n-hexyle ($45^\circ C$), l'acrylate de t-butyle ($50^\circ C$), l'acrylate de cyclohexyle ($19^\circ C$), l'acrylate d'hydroxyéthyle ($15^\circ C$),
25 l'acrylate de méthyle ($10^\circ C$), l'acrylate d'éthyle ($-24^\circ C$), l'acrylate d'isobutyle ($-24^\circ C$), l'acrylate de méthoxyéthyle ($-33^\circ C$), l'acrylate de n-butyle ($-54^\circ C$), l'acrylate d'éthylhexyle ($-50^\circ C$), l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle;

- le méthacrylate de t-butylbenzyle, le méthacrylate de t-butylcyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle ($111^\circ C$), le méthacrylate de méthyle ($100^\circ C$), le méthacrylate de cyclohexyle ($83^\circ C$), le méthacrylate d'éthyle ($65^\circ C$), le méthacrylate de benzyle ($54^\circ C$), le méthacrylate d'isobutyle($53^\circ C$), le méthacrylate de butyle ($20^\circ C$), le méthacrylate de n-hexyle ($-5^\circ C$), le méthacrylate d'éthylhexyle, le méthacrylate d'octyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isodécyle;

- le styrène ($100^\circ C$), le vinylcyclohexane, l'acétate de vinyle ($23^\circ C$), le vinylméthyléther ($-34^\circ C$), le néononanoate de vinyle, le néododécanoate de vinyle;

- la N-butylacrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, la N,N-dibutylacrylamide, la N-t-butylacrylamide, le N-octylacrylamide.

Le copolymère selon l'invention peut ne pas comprendre de monomères additionnels (0%); dans ce cas, il est constitué exclusivement d'un ou plusieurs monomères dits réactifs (A) et d'un ou plusieurs monomères dits ioniques (B). Dans ce cas,

les monomères ioniques sont choisis de manière préférentielle parmi les monomères dont l'homopolymère a une T_g (température de transition vitreuse) théorique inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 100°C.

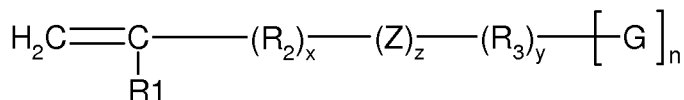
Lorsque le copolymère est constitué exclusivement d'un ou plusieurs monomères dits réactifs (A), d'un ou plusieurs monomères dits ioniques (B) et d'un ou plusieurs monomères dits non ioniques (B'), les monomères ioniques et/ou non ioniques sont choisis de manière préférentielle parmi les monomères dont l'homopolymère a une T_g (température de transition vitreuse) théorique inférieure ou égale à 100°C, de préférence inférieure ou égale à 50°C.

De préférence, on choisira tout ou partie des monomères de telle manière que la T_g du polymère final soit comprise entre -100°C et 150°C, notamment entre -80°C et 100°C, préférentiellement entre -70°C et 50°C, voire entre -60°C et 30°C.

Certains des polymères décrits ci-dessus sont nouveaux en tant que tels, et constituent un objet de la présente invention.

Il s'agit des polymères éthyléniques statistiques susceptibles d'être obtenus par polymérisation :

- (i) d'un ou plusieurs monomères éthyléniques (A) de formule :



dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 12 atomes de carbone;

- Z est un groupement divalent choisi parmi -C(O)O-, -CONH-, -CONCH₃-, -OC(O)-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO-, -CO-CH₂-CO-;

- x est 0 ou 1;

- z est 0 ou 1;

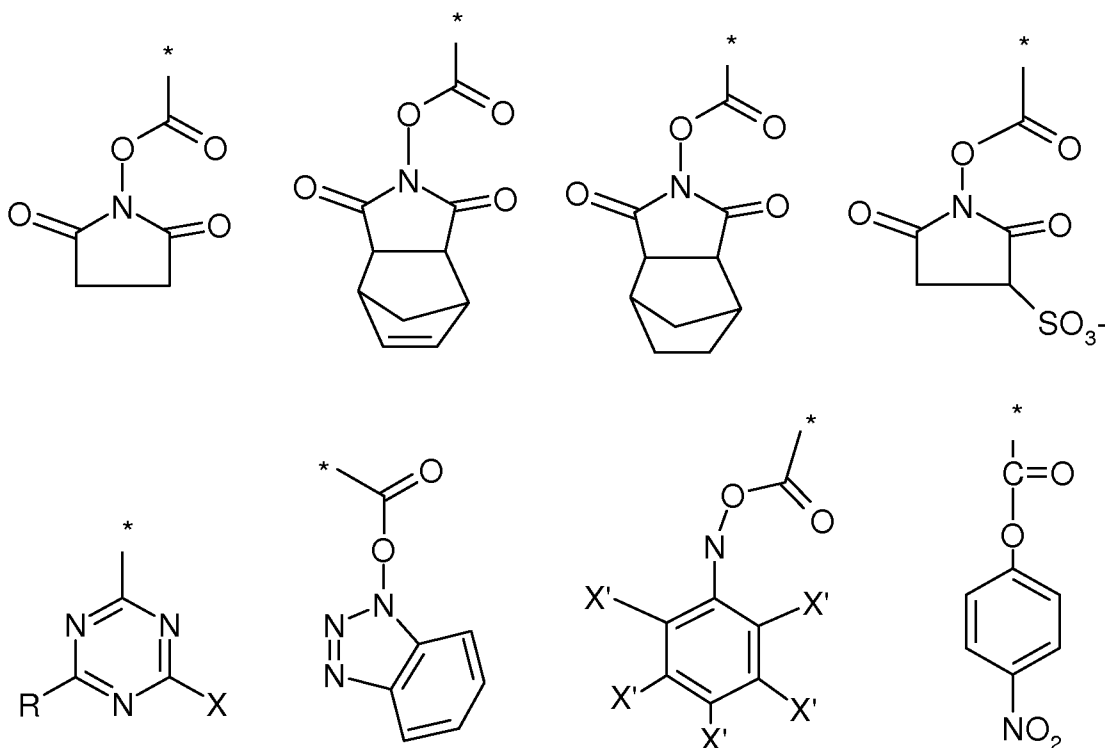
- y est 0 ou 1;

- n est 1 ou 2; étant donné que si y=0, alors n=1;

- R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

- R3 est un radical divalent (si n=1) ou trivalent (si n=2), carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

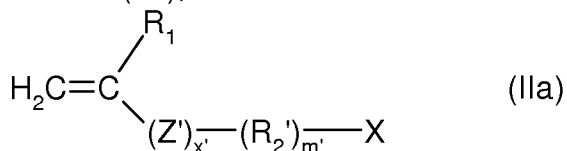
- G est un groupe réactif choisi parmi ceux de formule suivante :



dans laquelle :

- X est un atome d'halogène,
 - R est un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,
 - 5 - X', identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes d'hydrogène et d'halogènes;
 - * symbolisant le point d'accroche du groupement sur le monomère;
- et

- 10 - (ii) d'un ou plusieurs monomères (B) choisis parmi les monomères cationiques de formule (IIa),



dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié,
- 15 - Z' est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO-, -CO-CH₂-CO-;
- x' est 0 ou 1,
- R'2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique,
- 20 - m' est 0 ou 1;

- X est choisi parmi :

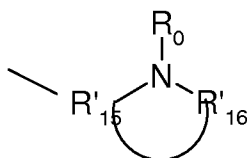
-a) les radicaux amine de formule $-N(R_{15})(R_{16})$ ou leurs sels organiques ou minéraux, avec R_{15} et R_{16} représentant, indépendamment l'un de l'autre :

(i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et pouvant comprendre 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;

(ii) un groupement oxyde d'alkylène de formule $-(R_{17}O)_rR_{18}$ avec R_{17} représentant un alkylène linéaire ou ramifié en C_2-C_4 , R_{18} est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{30} et r est compris entre 1 et 250 inclus ;

(iii) R_{15} et R_{16} peuvent former avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, constitué de 4 ou 5 atomes de carbone, et de l'atome d'azote; ledit cycle pouvant en outre être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N ;

-b) un cycle :



dans lequel :

- R_0 est choisi parmi $-CH_3$ et $-C_2H_5$, et

- R'_{15} et R'_{16} forment avec l'atome d'azote un cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N, par exemple, le groupe ionisable peut constituer un cycle aromatique ou non comportant un groupement amine tertiaire cationisable ou peut représenter un hétérocycle aromatique ou non, contenant un azote tertiaire, cationisable.

-c) un groupement guanidino ou amidino

-d) un radical ammonium quaternaire de formule : $-N^+(R^{12})_3, Z^-$ dans lequel R^{12} est un radical alkyle, identique ou différent, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} ; et Z est un atome d'halogène ou bien $-OSO_3CH_3$;

- e) et leurs mélanges.

Les préférences mentionnées plus haut dans la description pour le polymère employé dans la composition cosmétique, sont également valables pour le polymère en tant que tel.

Les polymères selon la présente invention peuvent être préparés selon toute mé-

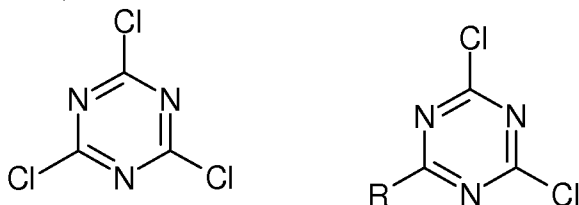
thode connue de polymérisation, entre au moins un monomère éthylénique (A) portant au moins un groupe réactif, avec au moins un monomère éthylénique (B) portant au moins un groupe ionisable; et éventuellement avec un ou plusieurs monomères additionnels non ioniques (B'). Il peut notamment s'agir d'un procédé de polymérisation radicalaire, connu de l'homme du métier.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, un second mode de préparation des copolymères selon de l'invention consiste à homo- ou co-polymériser au moins un monomère (B) comprenant au moins un groupe ionisable, éventuellement avec au moins un monomère additionnel (B') et/ou éventuellement avec au moins un monomère (A); puis à greffer ultérieurement sur ledit polymère déjà formé, le/les groupes réactifs (G) tels que définis ci-dessus, par l'intermédiaire d'un composé (C) portant lesdits groupes réactifs. Le polymère déjà formé doit comporter des fonctions réactives, qui peuvent être choisies parmi les groupes réactifs (G) ou bien parmi d'autres fonctions réactives, susceptibles de réagir avec des fonctions complémentaires portées par le composé (C), par exemple des fonctions nucléophiles (OH, NH₂, NHR, SH par exemple).

Par exemple, on peut faire réagir sur un polymère préformé comportant des fonctions OH, un composé à fonction COOH comportant un groupe réactif G, par exemple dichlorotriazine; le greffage va s'effectuer via la réaction des OH et COOH.

De préférence, le greffage du composé (C) sur le polymère est effectué de telle manière qu'il reste après greffage au moins 1% en poids de fonctions réactives du prépolymère non modifiées, de préférence entre 50 et 90%.

Il est également possible de faire réagir un polymère comportant des fonctions du type SH ou NHR, avec R=H ou C1-C6, avec un composé C du type trichlorotriazine, ou dichlorotriazine :



afin d'obtenir un polymère selon l'invention comportant au final des groupes réactifs G du type chlorotriazines.

De préférence, les polymères selon l'invention comprennent :

- au moins un monomère ionique choisi parmi le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminopropyle, le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N,N-diméthyl-N-(3-méthacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl)ammoniumbétaine, la 1-(3-sulfopropyl)-2-

vinylpyridiniumbétaine, la 2-méthacryloyloxyéthylphosphorylcholine, le chlorure de N,N,N" triméthylammoniumethyl (meth)acrylate et leurs mélanges; et
 - au moins un monomère non ionique choisi parmi les (méth)acrylates d'éthylhexyle, de butyle et de poly(éthylène glycol); et leurs mélanges.

5

Notamment, les polymères selon l'invention peuvent comprendre les associations de monomères suivantes:

- (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle et (méth)acrylate d'éthylhexyle;
- (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle et (méth)acrylate de poly(éthylène glycol);
- 10 - diméthylaminopropyl(méth)acrylamide et (méth)acrylate de butyle;
- diméthylaminopropyl(méth)acrylamide et (méth)acrylate de poly(éthylène glycol);
- (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle et (méth)acrylate d'éthylhexyle;
- (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle et (méth)acrylate de butyle;
- 15 - N,N-diméthyl-N-(3-méthacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl)ammonium bétaine et (méth)acrylate d'éthylhexyle;
- N,N-diméthyl-N-(3-méthacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl)ammonium bétaine et (méth)acrylate de butyle;
- 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bétaine et (méth)acrylate d'éthylhexyle;
- 20 - 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bétaine et (méth)acrylate de butyle;
- 2-méthacryloyloxyéthylphosphorylcholine et (méth)acrylate de butyle;
- 2-méthacryloyloxyéthylphosphorylcholine et (méth)acrylate d'éthylhexyle;
- acide (méth)acrylique et (méth)acrylate de butyle;
- acide (méth)acrylique et (méth)acrylate d'éthylhexyle;
- 25 - chlorure de N,N,N" triméthylammonium ethyl (meth)acrylate et (méth)acrylate de butyle;
- chlorure de N,N,N" triméthylammonium ethyl (meth)acrylate et (méth)acrylate d'éthylhexyle;
- chlorure de N,N,N" triméthylammonium ethyl (meth)acrylate et (méth)acrylate de
- 30 poly(éthylène glycol).

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) du copolymère selon l'invention est de préférence comprise entre 500 et 5 000 000, en particulier entre 1000 et 2 000 000 et plus préférentiellement entre 1500 et 1 000 000.

35

Au final, le copolymère selon l'invention porte des groupes réactifs, identiques ou différents, de préférence identiques, qui peuvent être répartis de façon statistique, le long des chaînes polymériques. Il en est de même pour les groupes ionisables.

40

Les copolymères selon l'invention sont avantageusement solubles ou dispersibles dans les milieux cosmétiques, et notamment dans l'eau, les alcools en C2-C18, et notamment l'éthanol, les solvants organiques tels que les alcanes en C₅ à C₁₀, les cétones en C3-C8, notamment l'acétone et la méthyléthylcétone; les esters en C2-

C40, et notamment l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle, le myristate d'isopropyle; les huiles carbonées, notamment les isoparaffines tels que l'isododécane, les huiles fluorées, les huiles siliconées notamment volatiles cycliques, telles que la D5, la D6, la L5 et la L6; leurs mélanges.

5 De préférence, les copolymères selon l'invention sont solubles ou dispersibles dans l'eau, les alcools en C2-C6, et notamment l'éthanol, les esters en C2-C12, et notamment l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle, et leurs mélanges, et en particulier les milieux hydroalcooliques, en particulier eau/éthanol.

10 Avantageusement, le copolymère selon l'invention est soluble ou dispersible dans l'eau, à 25°C, à raison de 5% en poids.

Le copolymère est dit soluble dans le milieu lorsqu'il est solubilisé, c'est-à-dire forme une solution limpide, à raison d'au moins 5% en poids dans le milieu, à 25°C, 1 atm.

15 Le copolymère est dit dispersible s'il forme dans le milieu, à une concentration de 5% en poids à 25°C, 1 atm., une suspension ou dispersion stable de fines particules, généralement sphériques. Par stable, on entend que la suspension ne précipite pas et ne présente donc pas de dépôt visible. La taille moyenne des particules de polymère constituant la suspension ou dispersion est de préférence inférieure à
20 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par toute méthode classique de diffusion de lumière.

Les copolymères selon l'invention étant véhiculables dans les milieux usuellement
25 employés en cosmétique, ils trouvent donc une application toute particulière dans ce domaine, notamment dans le domaine capillaire.

Ils peuvent être présents dans la composition cosmétique sous forme solubilisée, par exemple dans l'un des solvants cités ci-dessus, ou sous forme de dispersion aqueuse ou organique ou siliconée, notamment dans l'un de ces solvants.

30 Ils peuvent être utilisés dans les compositions cosmétiques à raison de 0,01 à 70% en poids, notamment de 0,1 à 50% en poids, voire de 0,3 à 30% en poids, encore mieux de 1 à 20% en poids, préférentiellement de 1,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

35 Les compositions cosmétiques peuvent bien évidemment comprendre un mélange de polymères selon l'invention.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées, et notamment sous forme d'une solution ou
40 suspension aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, ou huileuse; d'une solution ou d'une dispersion du type lotion ou sérum; d'une émulsion, notamment de consistance liquide ou semi-liquide, du type H/E, E/H ou multiple; d'une suspension ou émulsion de consistance molle de type crème (H/E) ou (E/H); d'un gel

aqueux ou anhydre, ou de toute autre forme cosmétique. De préférence, la composition se présente sous forme de lotion, sérum ou suspension aqueuse.

Ces compositions peuvent être conditionnées, notamment dans des flacons pom-
5 pes ou dans des récipients aérosols, afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée (laque) ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray ou une mousse, pour le traitement des cheveux. Dans ces cas, la composition comprend de préférence au moins un agent propulseur.

10 Les compositions selon l'invention comprennent un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, notamment la peau du visage ou du corps, les lèvres, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

15 Ledit milieu cosmétiquement acceptable peut notamment comprendre au moins un ingrédient cosmétique usuel, notamment choisi parmi les agents propulseurs; l'eau, les huiles carbonées; les huiles siliconées; les alcools en C2-C40, les esters en C8-C40, les acides en C8-C40; les alcools en C1-C7, les cétones, les solvants
20 organiques, les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs amphotères, les tensioactifs zwitterioniques; les filtres solaires; les agents hydratants; les agents antipelliculaires; les antioxydants; les agents réducteurs; les bases d'oxydation, les coupleurs, les agents oxydants, les colorants directs; les agents défrisants, les agents nacrants et opacifiants; les agents plastifiants ou de coalescence; les hydroxyacides; les silicones;
25 les épaississants, les émulsionnants; les polymères; les pigments, les charges. Ledit milieu peut bien évidemment comprendre plusieurs ingrédients cosmétiques figurant dans la liste ci-dessus.

30 Selon leur nature et la destination de la composition, les ingrédients cosmétiques usuels peuvent être présents en des quantités usuelles, aisément déterminables par l'homme du métier, et qui peuvent être comprises, pour chaque ingrédient, entre 0,01 à 80% en poids.

35 La composition peut notamment comprendre de l'eau, un ou plusieurs alcools en C1-C7, seul ou en mélange avec de l'eau, et notamment un mélange eau/éthanol, eau/isopropanol ou eau/alcool benzylique.

Les huiles carbonées, notamment hydrocarbonées, et/ou les huiles siliconées peuvent être présentes à raison de 0,01 à 20% en poids, notamment 0,02 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition. On peut notamment citer les
40 huiles végétales, animales ou minérales, hydrogénées ou non, les huiles synthétiques hydrocarbonées, cycliques ou aliphatiques, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, telles que par exemple les polyalpha-oléfinés, en particulier les polydécènes et polyisobutènes; les huiles de silicone, volatiles ou non, organomodifi-

fiées ou non, hydrosolubles ou non; les huiles fluorées ou perfluorées; leurs mélanges.

Les alcools, les esters et les acides, ayant 8 à 40 atomes de carbone, peuvent être présents à raison de 0,01 à 50% en poids, notamment 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut notamment citer les alcools gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C12-C32, notamment en C12-C26, et en particulier l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool cétylstéarylique, l'alcool isostéarylique, l'octyldodécanol, le 2-butyl octanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique.

On peut également citer les alcools gras en C8-C40, notamment C16-C20, oxyalkylénés, notamment oxyéthylénés, de préférence comportant de 10 à 50 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, tels que l'oleth-12, le cetareth-12 et le cetareth-20, l'alcool stéarylique oxypropyléné notamment comportant 15 moles d'oxyde de propylène, l'alcool laurylique oxyéthyléné, notamment comportant plus de 7 groupes oxyéthylénés, ainsi que leurs mélanges.

On peut citer également les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C16-C40, et notamment l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée; l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique, l'acide béhénique, et leurs mélanges;

On peut encore citer les esters gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C16-C40, tels que les esters de polyols dérivés d'acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, et leurs dérivés oxyalkylénés et notamment oxyéthylénés, les polyols étant préférentiellement choisis parmi les sucres, les C2-C6-alkylène glycols, le glycérol, les polyglycérols, le sorbitol, le sorbitan, les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols et leurs mélanges.

Les tensioactifs, non ioniques, cationiques, anioniques, amphotères ou zwitterioniques, ainsi que leurs mélanges, peuvent être présents à raison de 0,01 à 50% en poids, notamment 0,05 à 40% en poids, voire 0,1 à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents propulseurs peuvent être présents à raison de 5 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition, et plus particulièrement à raison de 10 à 60% en poids.

Les filtres solaires peuvent être présents à raison de 0,01 à 20% en poids, notamment 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents hydratants peuvent être présents à raison de 0,01 à 20% en poids, notamment 0,1 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents antipelliculaires peuvent être présents à raison de 0,001 à 20% en poids, notamment 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence 0,1 à 5% en poids.

Les antioxydants peuvent être présents à raison de 0,05 à 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents réducteurs peuvent être présents à raison de 0,1 à 30% en poids, notamment 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les bases d'oxydation peuvent être présentes en une quantité comprise entre 0,001 à 10% en poids, de préférence de 0,005 à 6% en poids, du poids total de la composition.

Les coupleurs peuvent être présents en une quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids, de préférence de 0,005 à 6% en poids, du poids total de la composition.

Les agents oxydants peuvent être présents en une quantité comprise entre 1 et 40% en poids, de préférence entre 1 et 20% en poids, par rapport au poids de la composition.

Les colorants directs peuvent être présents en une quantité comprise entre 0,001 à 20% en poids, de préférence de 0,01 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents défrisants peuvent être présents à raison de 0,01 à 3,5% en poids, notamment 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents nacrants et opacifiants peuvent être présents à raison de 0,01 à 3% en poids, notamment 0,05 à 2,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents plastifiants ou de coalescence peuvent être présents à raison de 0,1 à 25% en poids, notamment 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les hydroxyacides peuvent être présents à raison de 1 à 10% en poids, notamment 2 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les silicones peuvent être volatiles ou non; on peut notamment citer les polyorganosiloxanes, modifiés ou non, à savoir les huiles, les gommes et les résines de polyorganosiloxanes, telles quelles ou sous forme de solutions dans des solvants organiques, ou sous forme d'émulsions ou de microémulsions. Elles peuvent être présentes en une quantité de 0,01 à 40% en poids, notamment 0,05 à 20% en poids, par rapport au poids total de composition.

Les épaississants peuvent être présents à raison de 0,01 à 10% en poids, notamment de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les polymères, notamment hydrosolubles ou solubles dans les huiles carbonées et/ou siliconées, peuvent être présents à raison de 0,01 à 20% en poids, notamment 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

L'homme de métier veillera à choisir les ingrédients entrant dans la composition, ainsi que leurs quantités, de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des compositions de la présente invention.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des sourcils, des cils, des ongles et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit d'hygiène corporelle, d'un produit capillaire, notamment de soin, de nettoyage, de coiffage, de mise en forme, de coloration

des cheveux.

Elle trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme
5 des cheveux, ou encore le soin, le traitement cosmétique ou le nettoyage des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampoings, des après-shampoings, des gels de coiffage ou de soin, des lotions ou crèmes de soin, des conditionneurs, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray; de lotion
10 restructurante pour cheveux; de lotion ou gel antichute, de shampoing antiparasitaire, de lotion ou shampoing antipelliculaire, de shampoing traitant antiséborrhéique. Elle peut notamment se présenter sous la forme d'un produit de coloration capillaire, notamment coloration d'oxydation, éventuellement sous forme de shampoing colorant; sous forme de composition de permanente, de défrisage ou
15 de décoloration, ou encore sous forme de composition à rincer ou non, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

La composition selon l'invention peut également se présenter sous la forme d'une
20 composition de soin, notamment hydratant, pour la peau du corps ou du visage, les lèvres et/ou les phanères, notamment d'un produit de soin destiné à traiter cosmétiquement la peau et notamment à l'hydrater, la lisser, la dépigmenter, la nourrir, la protéger des rayons solaires, ou lui conférer un traitement cosmétique spécifique. Ainsi elle peut être une base de soin pour les lèvres, une base fixante
25 pour rouge à lèvres, une composition de protection solaire ou de bronzage artificiel, une composition de soin (de jour, de nuit, anti-âge, hydratante) pour le visage; une composition matifiante; une composition de nettoyage de la peau, par exemple un produit démaquillant ou un gel pour le bain ou la douche, ou un pain ou savon de nettoyage; une composition d'hygiène corporelle notamment un produit
30 déodorant, anti-transpirant, ou encore une composition dépilatoire, un gel ou lotion après-rasage. Elle peut encore se présenter sous la forme d'un produit de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des cils, des ongles ou des cheveux; en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cernes, un eye-liner, un mascara, un rouge à lèvres, un brillant
35 à lèvres, un crayon à lèvres; un vernis à ongles, un soin des ongles; un produit de tatouage temporaire de la peau du corps.

De manière encore plus particulière, la composition selon l'invention trouve une application intéressante pour le soin et le traitement cosmétique, notamment la
40 protection et/ou la réparation, des cheveux, en particulier des cheveux affaiblis et/ou abîmés, par exemple par des traitements chimiques ou mécaniques; on peut notamment utiliser les compositions selon l'invention en post-traitement, après une étape de coloration, de décoloration ou de défrisage des cheveux.

L'invention a donc pour objet un procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique comprenant au moins un polymère selon l'invention.

En particulier, on peut appliquer en outre sur les matières kératiniques une composition dite complémentaire, qui comprend une molécule et/ou un polymère complémentaire, ladite application complémentaire étant effectuée avant, en même temps ou après l'application de la composition cosmétique selon l'invention.

De préférence, il s'agit d'un procédé de traitement cosmétique pour le conditionnement ou la mise en forme des cheveux, en particulier pour leur apporter du corps et/ou de la nervosité, ou améliorer le démêlage, le lissage, la peignabilité, la réparation et la maniabilité de la chevelure. Il peut s'agir d'un procédé de réparation et/ou de protection des cheveux abîmés ou affaiblis, ou encore d'un procédé anti-casse des cheveux. Il peut s'agir d'un procédé pour former un dépôt, voire un gainage, notamment un dépôt rémanent voire un gainage rémanent, sur les cheveux.

Ainsi, on peut faire réagir les groupes réactifs portés par le polymère selon l'invention avec une fonction complémentaire portée par le substrat kératinique, notamment la peau, les ongles, les cils et les cheveux.

Cette fonction complémentaire peut être une fonction dudit substrat, par exemple une fonction SH, OH, COOH ou NH₂, du cheveu.

Cette fonction peut également être une fonction présente dans une molécule dite complémentaire et/ou un polymère dit complémentaire, identique ou différent du polymère selon l'invention, et préalablement ou postérieurement déposé sur le substrat kératinique. Bien évidemment, les groupes réactifs du polymère selon l'invention peuvent à la fois réagir avec une fonction complémentaire du substrat kératinique et une fonction complémentaire d'une molécule et/ou d'un polymère complémentaires déposés sur le substrat. On peut également faire réagir différentes fonctions complémentaires. Ces fonctions peuvent notamment être des fonctions OH, SH, COOH, NH₂ ou NHR, avec R=alkyle en C1-C22.

Par réagir, on entend la formation d'une liaison covalente entre le groupe réactif du polymère selon l'invention et les fonctions complémentaires portées par le substrat kératinique (directement ou non). La réaction entre les fonctions réactives peut s'opérer par catalyse, par catalyse par des métaux; elle peut être activée via la température, les UV, le pH, etc. La réaction peut être effectuée en présence d'un co-réactif, pendant un temps de réaction de durée variable; il est possible d'apporter, pendant la réaction et/ou après, une source de chaleur et/ou de radiation UV.

La réaction peut être totale ou partielle (les fonctions réactives peuvent ne pas réagir en totalité); après réaction, des fonctions résiduelles peuvent être présentes sur l'un et/ou l'autre des polymères. Ces fonctions réactives résiduelles peuvent subir une réaction ultérieure, par exemple d'hydrolyse.

5

Ainsi, on peut appliquer une composition cosmétique comprenant le polymère selon l'invention, de préférence en solution ou en dispersion dans un solvant cosmétique, tel qu'une huile de silicone ou un ester d'acide gras, sur le substrat kératinique; ledit polymère va avantageusement former, par réaction chimique avec ledit

10 substrat kératinique, un dépôt rémanent sur ledit substrat. Il est possible de traiter thermiquement, et/ou d'appliquer des radiations UV sur le substrat kératinique, pendant la réaction et/ou après. Après application de la composition, le substrat kératinique peut être rincé, ou non, puis séché, ou non.

Préalablement à l'application de la composition selon l'invention, il est possible

15 d'appliquer sur le substrat kératinique une composition dite complémentaire, qui comprend une molécule et/ou un polymère complémentaire, de préférence en solution ou en dispersion dans un solvant cosmétique. Il s'agit alors d'une étape de prétraitement.

Dans un autre mode de réalisation, il est possible d'appliquer en même temps la

20 composition selon l'invention et la composition complémentaire; la réaction peut alors avoir lieu in situ, directement sur le substrat kératinique.

Enfin, on peut également envisager un post-traitement avec la composition complémentaire, qui est alors appliquée après la composition selon l'invention.

Dans tous ces cas, il peut s'agir d'une application étape après étape, ou d'une application en multicouches.

25

Une utilisation particulièrement intéressante du polymère selon l'invention consiste à combiner le traitement selon l'invention avec des traitements de la fibre existant.

Ainsi dans une première étape, on peut appliquer un réducteur de permanente ou

30 une permanente ou une coloration d'oxydation ou une décoloration ou un shampooing ou un produit de coiffage et dans une seconde étape, procéder à un des procédés décrits plus haut. De cette façon, on prépare la fibre kératinique pour rendre l'efficacité du traitement plus importante (par décapage ou protection de la fibre).

35

Les molécules et les polymères complémentaires peuvent être choisis de préférence parmi :

- les dendrimères à terminaisons OH, NH₂ ou SH; et notamment les polymères constitués d'un cœur et de génération d'unités de base, monomères ou fuseaux,

40 sur lesquels un groupe terminal porteur d'une fonction OH, NH₂, SH a été greffé. On peut citer par exemple les dendrimères polyamidoamines, tels que ceux commercialisés sous la référence commerciale STARBURST PAMAM par la société DENDRITECH (copolymères séquencés d'éthylènediamine et d'acrylate de mé-

thyle), ou ceux commercialisés sous la référence commerciale ASTROMOLS (DAB) par la société DSM.

- les polyalkylèneimines (PEI), de préférence les poly(alkylène (C₂-C₅) imines), et en particulier les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines.

5 - les polyallylamine,

- les polyvinylamines et leurs copolymères notamment avec des vinylamides; on peut notamment citer les copolymères vinylamine/vinylformamide tel que les produits LUPAMIN commercialisés par BASF.

10 - les polymères greffés par un alkylèneimine en (C₂-C₅), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou non, greffés par l'éthylèneimine. Les polyamidoamines peuvent être préparées à partir de polyalkylène polyamines choisies parmi celles ayant de 3 à 10 atomes de carbone, comme par exemple la diéthylène tri-amine, la triéthylène tétramine, la di-propylène tri-amine, la tripropylène tétramine, la di-hexa méthylène triamine, 15 l'amino propyléthylène di-amine, la bis-aminopropyléthylène di-amine, ainsi que leurs mélanges, et à partir d'un acide aliphatique monocarboxylique.

- les polymères synthétiques à fonction NHR tels que les copolymères à base d'acrylamidopropylamine;

- les polymères synthétiques à fonction OH tels que les alcools polyvinyliques.

20 - les polyacides aminés présentant des groupes OH, NH₂, SH et/ou COOH comme la polylysine, la polyarginine, la polyornithine, la polyguanidine;

- les polysaccharides naturels ou modifiés comportant des motifs amine tels que les chitosanes et leurs dérivés, les polysaccharides naturels ou modifiés comme l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylguar ou le Jaguar.

25 - les silicones aminées, notamment les PDMS à fonctions amine (amodiméthicone), et notamment la DC939 et la DC2-8566 de Dow Corning.

On peut en particulier citer les polymères complémentaires suivants :

- les polyéthylèneimines (PEI), par exemple Lupasol de BASF;

30 - les PEI-isostéaramides, par exemple Lupasol de BASF;

- les PEI-éthoxyéthyléné, notamment vendue par ALDRICH ou BASF;

- la polylysine; la poly(lysine-acide aminocaproïque);

- les copolymère poly(vinylamine/vinylformamide) notamment vendue par BASF (LUPAMIN ou CATIOFAST);

35 - les polyallylamine, notamment de PM 1000 g/mol à 75 000 g/mol.

- les PDMS à fonctions amine, et notamment les PDMS à groupements aminoéthyliminopropyle ou les PDMS à groupements aminoéthylaminoisobutyle, à terminaison triméthylsiloxyle.

On peut également citer les molécules complémentaires suivantes, organiques ou 40 minérales:

- les amines en C₁₂-C₂₂, telles que la stéarylamine,

- les amines hydrophiles, telles que la gluconoamine,

- les silices traitées amines.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples de réalisation suivants.

Exemple 1

- 5 On fait réagir dans un ballon, chauffé à 70 °C pendant 8 heures :
- 10 g de N-acryloxysuccinimide (monomère réactif)
 - 13,3 g de méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle (monomère ionique)
 - 10 g de MPEG (méthacrylate de poly(éthylène glycol)) (monomère additionnel)
 - 40 g de THF (tétrahydrofurane)
- 10 - 340 mg de Trigonox (T21S) initialement + 170 mg après 2 heures de réaction.

On obtient un polymère en solution dans le THF; l'extrait sec de la solution est de 34% en poids. On neutralise le polymère ensuite à 100%, avec une solution aqueuse de HCl 1N pour obtenir, après évaporation du THF, une dispersion de polymère dans l'eau, ayant un extrait sec de 9,9%. Le polymère comprend 30% en poids de monomère réactif, 40% en poids de monomère ionique et 30% en poids de monomère additionnel.

Caractérisation FT-IR :

- 20 On observe bien la présence de la bande succinimide ainsi que la disparition de la bande éthylénique à 1630 cm^{-1} .
1795, 1775 cm^{-1} : succinimide
1733 cm^{-1} : ester (C=O)

Exemple 2

- 25 De manière similaire à l'exemple 1, on fait réagir dans un ballon, chauffé à 70 °C pendant 8 heures :
- 2,5 g de N-acryloxysuccinimide
 - 12,5 g de méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle
- 30 - 10 g de méthacrylate de poly(éthylène glycol)
- 40 g de THF
- 340 mg de Trigonox (T21S) initialement + 170 mg après 2 heures de réaction.

On obtient un polymère en solution dans le THF; l'extrait sec de la solution est de 21,45% en poids. On neutralise le polymère ensuite à 100%, avec une solution aqueuse de HCl 1N, pour obtenir, après évaporation du THF, une dispersion de polymère dans l'eau, ayant un extrait sec de 8,8%. Le polymère comprend 10% en poids de monomère réactif, 50% en poids de monomère ionique et 40% en poids de monomère additionnel.

40

Exemple 3

De manière similaire à l'exemple 1, on fait réagir dans un ballon, chauffé à 70 °C pendant 8 heures :

- 7,5 g de N-acryloxysuccinimide
 - 10 g de méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle
 - 7,5 g de méthacrylate de poly(éthylène glycol)
 - 40 g de THF
- 5 - 340 mg de Trigonox (T21S) initialement + 170 mg après 2 heures de réaction.

On obtient un polymère en solution dans le THF; l'extrait sec de la solution est de 34% en poids. On neutralise le polymère ensuite à 100%, avec une solution aqueuse de HCl 1N pour obtenir, après évaporation du THF, une dispersion de polymère dans l'eau, ayant un extrait sec de 9,9%. Le polymère comprend 30% en poids de monomère réactif, 40% en poids de monomère ionique et 30% en poids de monomère additionnel.

Exemple 4

- 15 De manière similaire à l'exemple 1, on fait réagir dans un ballon, chauffé à 70°C pendant 21 heures :
- 5 g de N-acryloxysuccinimide
 - 5 g de méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle
 - 40 g d'acrylate de 2-éthyle hexyle
- 20 - 110 g de THF
- 540 mg de Trigonox (T21S) initialement + 350 mg après 2 heures de réaction + 20 mg après 8 heures de réaction

On obtient un polymère en solution dans le THF. On neutralise totalement le polymère, sous agitation, en ajoutant 29,4 ml de HCl 1N dans 300 ml d'eau; après évaporation du THF, on obtient une dispersion beige clair de polymère dans l'eau, avec un extrait sec de 14,4%. Le polymère comprend (% en poids) 10% de monomère réactif, 10% de monomère ionique et 80% de monomère additionnel.

Exemple 5

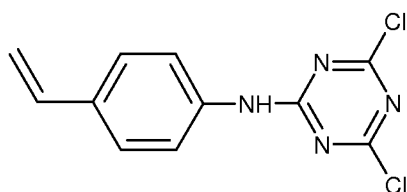
- 30 De manière similaire à l'exemple 1, on fait réagir dans un ballon, chauffé à 70°C pendant 18 heures :
- 10 g de N-acryloxysuccinimide
 - 3,33 g de méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle
- 35 - 20 g d'acrylate de 2-éthyle hexyle
- 45 g de THF
 - 350 mg de Trigonox (T21S) initialement + 180 mg après 2 heures + 20 mg après 8 heures de réaction
- 40 On obtient un polymère en solution dans le THF. On neutralise totalement le polymère, sous agitation, en ajoutant 19,6 ml de HCl 1N dans 260 ml d'eau; après évaporation du THF, on obtient une dispersion beige clair de polymère dans l'eau, avec un extrait sec de 9,7%. Le polymère comprend (% en poids) 30% de mono-

mère réactif, 10% de monomère ionique et 60% de monomère additionnel.

Exemple 6

De manière similaire à l'exemple 1, on fait réagir dans un ballon, chauffé à 70 °C pendant 18 heures :

- 10 g du monomère suivant :



- 3,33 g de méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle

- 20 g d'acrylate de 2-éthyle hexyle

- 40 g de THF

- 350 mg de Trigonox (T21S) initialement + 170 mg après 2 heures de réaction

On obtient un polymère en solution dans le THF. On neutralise totalement le polymère, sous agitation, en ajoutant 19,6 ml de HCl 1N dans 260 ml d'eau; après évaporation du THF, on obtient une dispersion beige clair de polymère dans l'eau, avec un extrait sec de 9,95%. Le polymère comprend (% en poids) 30% de monomère réactif, 10% de monomère ionique et 60% de monomère additionnel.

Exemple 7

De manière similaire à l'exemple 1, on fait réagir dans un ballon, chauffé à 70 °C pendant 18 heures :

- 10 g de N-acryloxysuccinimide

- 13,3 g de méthacrylamide de N,N-diméthylaminopropyle neutralisé par 20 g d'acide palmitique

- 10 g d'acrylate de 2-éthyle hexyle

- 80 g de THF

- 350 mg de Trigonox (T21S) initialement + 170 mg après 2 heures de réaction

On obtient un polymère en solution dans le THF. On ajoute, sous agitation, 260 ml de myristate d'isopropyle; après évaporation du THF, on obtient une dispersion beige clair de polymère dans le myristate d'isopropyle, avec un extrait sec de 10,5%. Le polymère comprend 30% en poids de monomère réactif, 40% en poids de monomère ionique et 30% en poids de monomère additionnel.

Exemple 8 : Composition

On prépare une composition capillaire de soin comprenant :

- Polymère de l'exemple 1, en dispersion à 5% dans l'eau

- qs conservateur

On peut appliquer cette composition sur des cheveux préalablement lavés, laisser poser pendant quelques minutes, puis rincer et sécher.

5 **Exemple 9 : étude du film**

On réalise des films à partir d'un mélange de polymère selon l'invention avec une polyamine (polymère complémentaire), afin de connaître les propriétés mécaniques du film ainsi que sa solubilité. Les films sont formés dans une boîte de Pétri en verre d'un diamètre de 6 cm dont le fond a été recouvert d'un adhésif téflonné de manière à pouvoir les décoller. On verse 4 ml de solution contenant les polymères, dans les proportions massiques désirées, afin de recouvrir toute la surface de la boîte. On sèche le film (évapore le solvant) dans une étuve à 65°C ou 105°C.

La solubilité des films est testée en immergeant un morceau du film dans de l'eau additionnée de deux gouttes de shampoing (Ultra-Doux Camomille) pendant deux jours, à 25°C.

Les mélanges suivants ont été testés :

	Polymères	Solvant	Solubilité
A	Polymère de l'exemple 1 : 5% MS Polyamine A : 5% MS	Eau	Insoluble
B	Polymère de l'exemple 2 : 5% MS Polyamine A : 5% MS	Eau	Insoluble
C	Polymère de l'exemple 5 : 5% MS Polyamine A : 5% MS	Eau	Insoluble
D	Polymère de l'exemple 1 : 5% MS Polyamine B : 5% MS	Eau	Insoluble

20 Polyamine A : polyéthylène imine de 750 kDa; pH = 11,5
Polyamine B : polyvinylamine hydrolysée à 30% (Lupamin 9030 de BASF)

Exemple 10 : tests sur mèches

25 Exemple A : des mèches de 1g de cheveux sensibilisées SA 20 sont traitées selon le protocole en 2 temps suivant :

- application de 0,3 g de solution aqueuse à 5% (matière sèche : MS) de polyéthylène imine (PEI, 750 kDa, pH = 11,5) et malaxage de la mèche;
- séchage au casque pendant 15 minutes;
- 30 - application de 0,3 g de solution aqueuse à 5% (MS) de polymère de l'exemple 1, et malaxage de la mèche;
- séchage au casque pendant 15 minutes.

Le même traitement peut être effectué en employant les polymères suivants (dans les mêmes % que ci-dessus) :

Exemple B : PEI + polymère de l'exemple 2

Exemple C : PEI + polymère de l'exemple 3

5 Exemple D : Lupamin 9030 + polymère de l'exemple 4

Exemple E : Lupamin 9030 + polymère de l'exemple 6

Exemple F : Lupamin 9030 + polymère de l'exemple 7 (dans ce cas, l'eau est remplacée par du myristate d'isopropyle).

10 On constate pour l'ensemble des mèches, la présence d'un dépôt polymérique sur la mèche : gainage du cheveu.

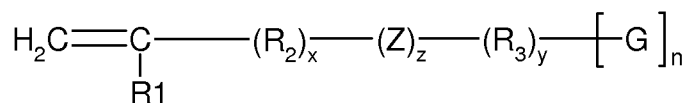
Une fois traitées, les mèches peuvent être shampooinées pour évaluer la rémanence du dépôt. Pour cela, le débit de l'eau est réglé à 300 l/h et la température à 35°C. La mèche est humidifiée cinq secondes sous l'eau puis essorée entre deux
15 doigts et peignée. On applique 0,4g de shampooing sur la mèche qui est malaxée pendant quinze secondes de haut en bas. Ensuite, la mèche est rincée sous l'eau pendant dix secondes en passant la mèche entre les doigts. Les cheveux sont ensuite essorés à nouveau entre deux doigts et peignés. Cette procédure est répétée autant de fois que le nombre de shampooings désirés. Finalement la mèche
20 est séchée dix minutes au casque à 60°C.

On constate pour l'ensemble des mèches traitées, une bonne rémanence du dépôt après cinq shampooings (analyses sensorielles, faites par 5 testeurs expérimentés). Le toucher se traduit par un gainage de la fibre : présence de 'corps', de
25 masse pour le cheveu, au toucher.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et
 5 au moins un polymère éthylénique statistique susceptible d'être obtenu par polymérisation :

- (i) d'un ou plusieurs monomères éthyléniques (A) de formule :



10 dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 12 atomes de carbone;

- Z est un groupement divalent choisi parmi $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{CONCH}_3-$, $-\text{OC}(\text{O})-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$;

15 - x est 0 ou 1;

- z est 0 ou 1;

- y est 0 ou 1;

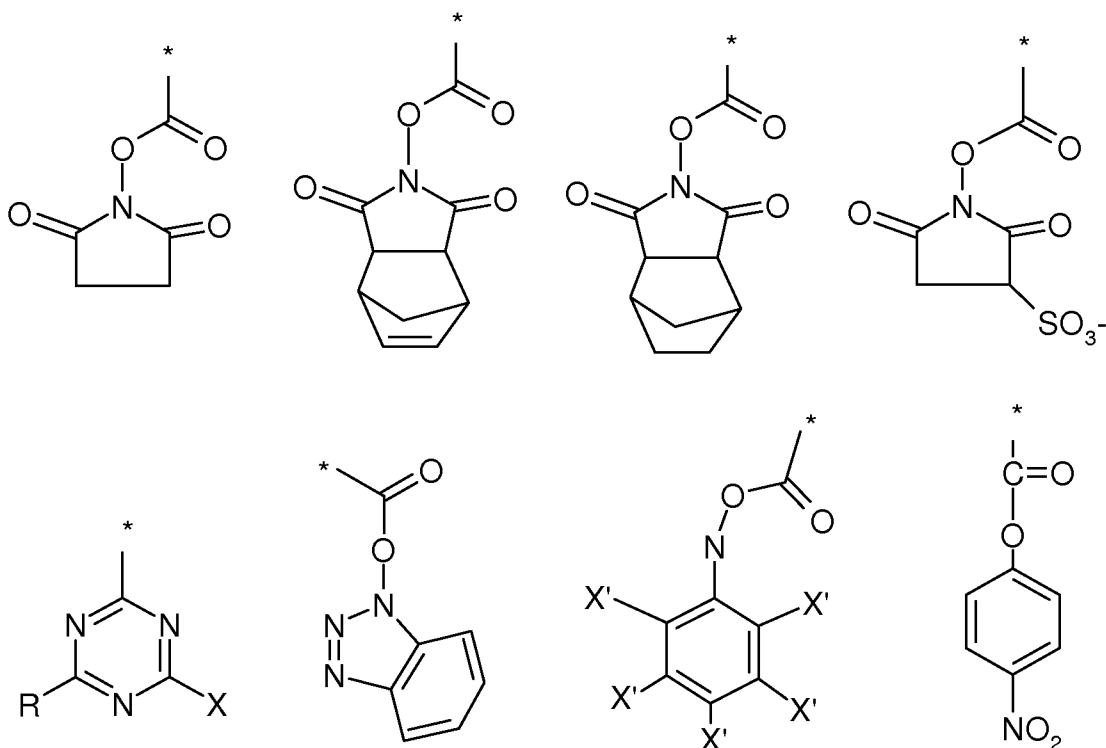
- n est 1 ou 2; étant donné que si $y=0$, alors $n=1$;

20 - R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

- R3 est un radical divalent (si $n=1$) ou trivalent (si $n=2$), carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et

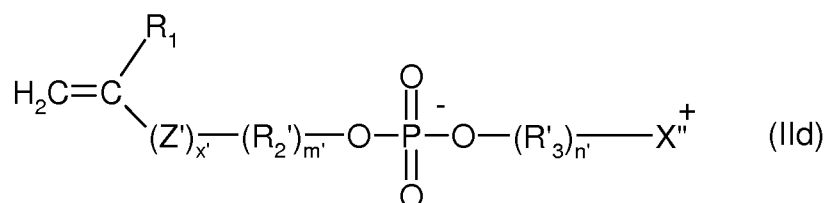
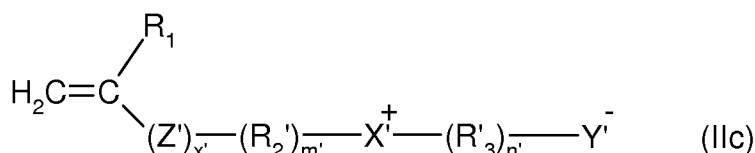
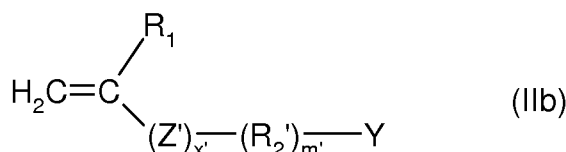
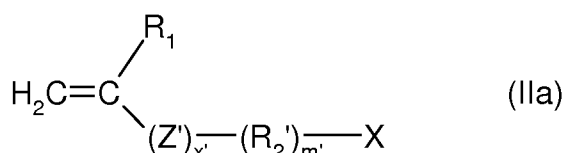
25 P;

- G est un groupe réactif choisi parmi ceux de formule suivante :



dans laquelle :

- X est un atome d'halogène,
 - R est un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,
- 5 - X', identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes d'hydrogène et d'halogènes;
- * symbolisant le point d'accroche du groupement sur le monomère;
- et
- 10 - (ii) d'un ou plusieurs monomères (B) choisis parmi :
- les monomères cationiques de formule (IIa),
 - les monomères anioniques de formule (IIb),
 - les monomères amphotères de formules (IIc) et (IId):

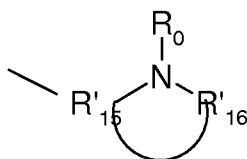


dans lesquelles :

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 12 atomes de carbone;
- 5 - Z' est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO-, -CO-CH₂-CO-;
- x' est 0 ou 1,
- R'₂ est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- 10 - m' est 0 ou 1;
- X (dans la formule IIa) est choisi parmi :
 - a) les radicaux amine de formule -N(R₁₅)(R₁₆) ou leurs sels organiques ou minéraux, avec R₁₅ et R₁₆ représentant, indépendamment l'un de l'autre :
 - 15 (i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et pouvant comprendre 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;
 - (ii) un groupement oxyde d'alkylène de formule -(R₁₇O)_rR₁₈ avec R₁₇ représentant un alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₄, R₁₈ est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₃₀ et r est compris entre 1 et 250 inclus ;
 - 20 (iii) R₁₅ et R₁₆ peuvent former avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notam-

ment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N; ledit cycle pouvant en outre être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N ;

-b) un cycle :



dans lequel :

- 10 - R_0 est choisi parmi $-CH_3$ et $-C_2H_5$, et
- R'_{15} et R'_{16} forment avec l'atome d'azote un cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N, par exemple, le groupe ionisable peut constituer un cycle aromatique ou non comportant un groupement amine tertiaire cationisable ou peut représenter un hétérocycle aromatique ou non, contenant un azote tertiaire, cationisable.
- 20 -c) un groupement guanidino ou amidino
- d) un radical ammonium quaternaire de formule : $-N^+(R^{12})_3$, Z^- dans lequel R^{12} est un radical alkyle, identique ou différent, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} ; et Z est un atome d'halogène tel que Br, Cl ou bien $-OSO_3CH_3$;
- e) et leurs mélanges;
- 25 - Y (dans la formule IIb) représente :
 - le radical carboxylique : $-COOH$,
 - le radical sulfonique : $-SO_3H$,
 - le radical : $-OSO_3H$
- 30 - le radical phosphonique : $-(O)P(OH)_2$
- le radical phosphorique : $-OP(O)(OH)_2$, ou
- leurs formes salifiées organiques ou minérales;
- X^+ est un groupe divalent de formule $-N^+(R_6)(R_7)-$ avec R_6 et R_7 représentant, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 25 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; soit (ii) R_6 et R_7 peuvent former avec l'atome d'azote un premier cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes;
- 40

téroatomes choisi parmi O, S et N; ledit premier cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisi parmi O, S et N.

5

- Y⁻ est un groupement choisi parmi -COO⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -PO₃²⁻ et -OPO₃²⁻.
 - R'³ est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

10

- n' est compris entre 1 et 100,

- X⁺⁺ est un groupement de formule -N⁺R₆R₇R₈ avec R₆, R₇ et R₈ représentant, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; soit (ii) R₆ et R₇ peuvent former avec l'atome d'azote un premier cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisi parmi O, S et N; ledit premier cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisi parmi O, S et N.

15

20

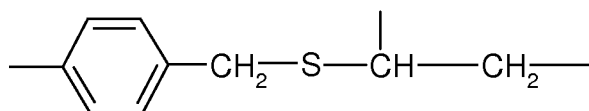
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle, dans le monomère (A) :

- x=y=z=0 et n=1, ou

25

- x=y=0 et z=1 avec Z = COO, OCO ou CONH, ou

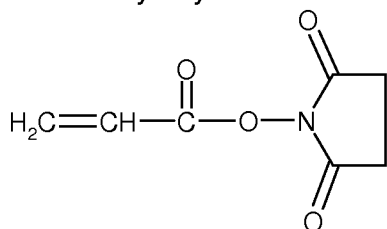
- x=z=0 et y=1 avec R³ étant un radical divalent ou trivalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; notamment un radical -C₆H₄-CH₂-S-CH₂-CH₂- , ou un radical :



30

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le monomère (A) est choisi parmi, seul ou en mélange :

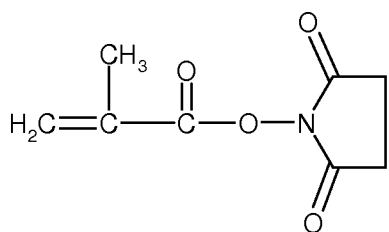
- le N-acryloxysuccinimide de formule :



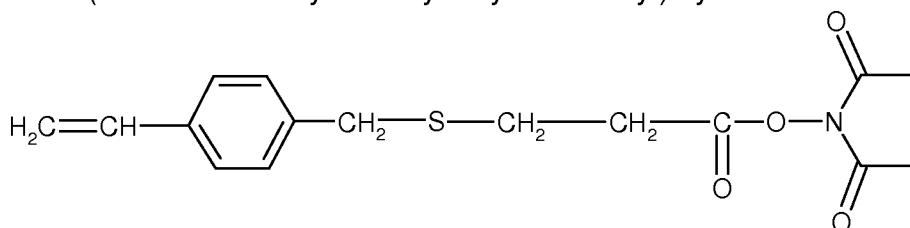
35

- le N-méthacryloxysuccinimide de formule :

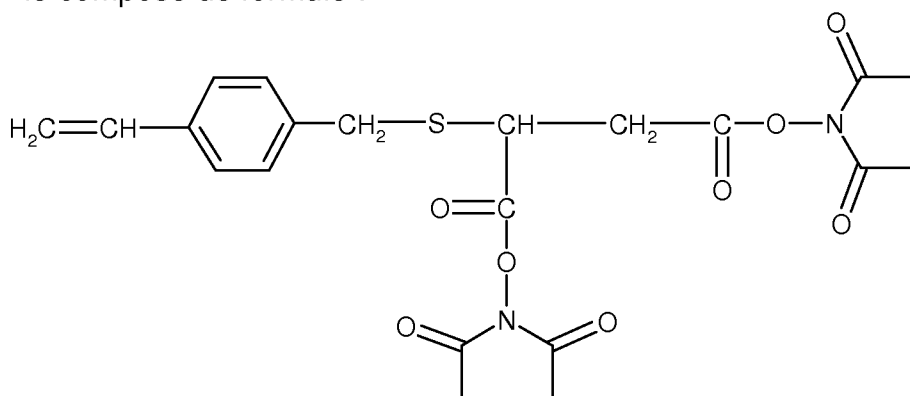
45



- le 4-(2-succinimidoxycarbonylthiomethyl)styrène de formule :

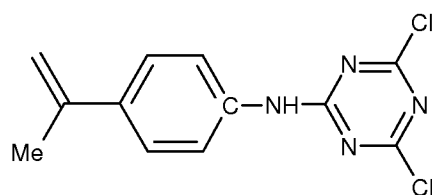
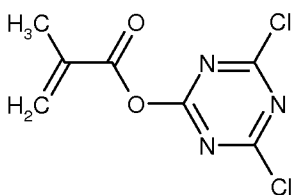
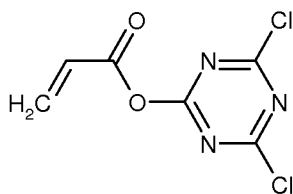
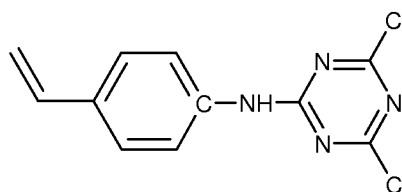
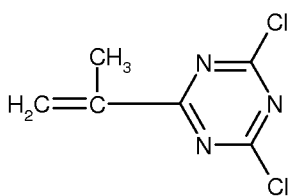
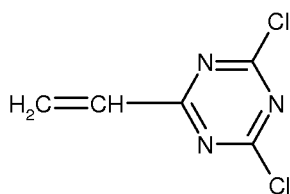


- le composé de formule :



5

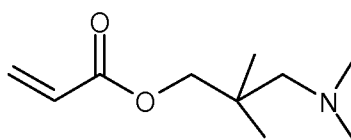
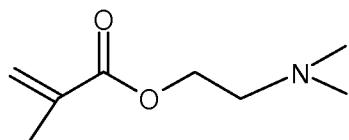
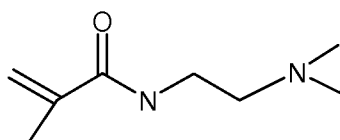
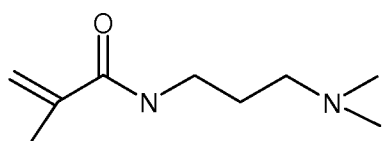
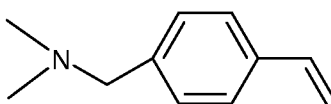
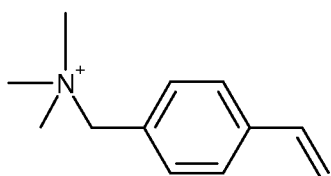
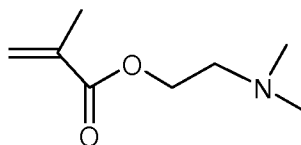
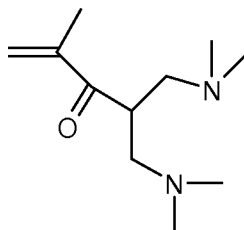
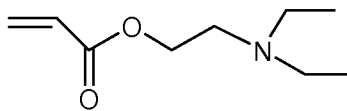
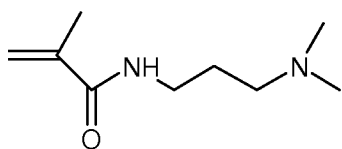
- les vinyldichlorotriazines de formule :



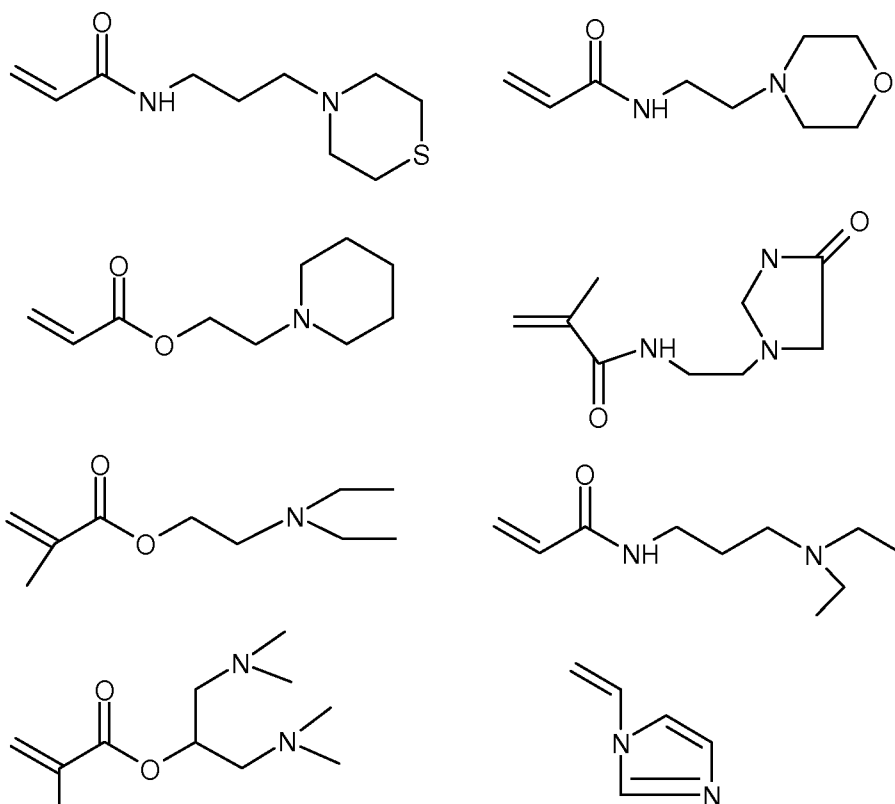
10

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les monomères de formule (IIa) sont choisis parmi, seul ou en mélange, :

46



47



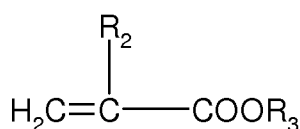
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les monomères de formule (IIb) sont choisis parmi, seul ou en mélange, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acrylate de 2-carboxyéthyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$); l'acide styrènesulfonique, l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, le (méth)acrylate de sulfopropyle, et les sels de ceux-ci.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le monomère éthylénique (A), seul ou en mélange, représente 0,1 à 60% en poids, notamment 1 à 55% en poids, voire 5 à 50% en poids, encore mieux 8 à 45% en poids, préférentiellement 10 à 35% en poids, du poids total du polymère.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère comprend en outre au moins un monomère additionnel (B') non ionique, choisi parmi les monomères suivants, seuls ou en mélange:

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones;

-(ii) les (méth)acrylates de formule :

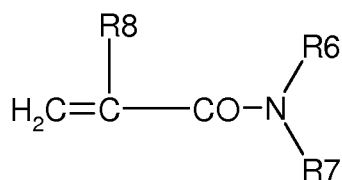


dans laquelle R_2 est l'hydrogène ou méthyle (CH_3)

et R_3 représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-Si(R_4R_5R_6)$ et $-Si(R_4R_5)O$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle; notamment R_3 peut être un groupe hydroxy (C_1 - C_4)alkyle ou un groupe alcoxy(C_{1-4}) alkyle(C_{1-4});
 - un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C_4 - C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C_1 -4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi $-OH$, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-Si(R_4R_5R_6)$ et $-Si(R_4R_5)O$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle,
- un groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple $-(OC_2H_4)_m$ -bénényle; un groupe $-(OC_3H_6)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} ; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes $(OC_2H_4)_m$ et $(OC_3H_6)_m$.

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R_8 désigne H ou méthyle;

et R_7 et R_6 identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel

se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans les-

5 quels R₄, R₅ et R₆, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle; notamment R₆ et/ou R₇ peut être un groupe hydroxy (C1-C4)alkyle ou un groupe alcoxy(C₁₋₄) alkyle(C₁₋₄);

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,

10 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C1-C4), tel que furfurylméthyle ou tétra-

15 hydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C1-4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s)

20 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phé-

25 nyle;

- un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₂H₄)_m-OH, -(OC₂H₄)_m-méthyle ou -(OC₂H₄)_m-bénényle; un groupe -

30 (OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple - (OC₃H₆)_m-OH; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m.

-(iv) les composés vinyliques de formule : CH₂ = CH-R₉,

dans laquelle R₉ est un groupe hydroxyle; un halogène (Cl ou F); un groupe -OR₁₀ où R₁₀ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); un groupe acétamide (NHCOCH₃); un

35 groupe OCOR₁₁ où R₁₁ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle), cycloalkyle en C3-C12, aryle en C3-C20 ou arallyle en C4-C30; ou encore R₉ est choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, dans

40 lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans les-

quels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} tel que isobornyle, cyclohexane,

- un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que phényle,

5 - un groupe arylealkyle ou alkylaryle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényléthyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non, tels que la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame;

10 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-hydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1

15 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes -Si

20 ($R_4R_5R_6$) et -Si (R_4R_5)O, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle.

-(v) les composés allyliques de formule :

25 $CH_2 = CH-CH_2-R_9$ ou $CH_2 = C(CH_3)-CH_2-R_9$ dans lesquelles R_9 a la même signification que ci-dessus.

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane, ou les (méth)acrylamides siliconés.

30

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère comprend :

- au moins un monomère ionique choisi parmi le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminopropyle, le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminoéthyle, le

35 (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N,N-diméthyl-N-(3-méthacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl)ammoniumbétaine, la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbétaine, la 2-méthacryloyloxyéthylphosphorylcholine, le chlorure de N,N,N'-triméthylammoniummethyl (meth)acrylate et leurs mélanges; et

40 - au moins un monomère non ionique choisi parmi les (méth)acrylates d'éthylhexyle, de butyle et de poly(éthylène glycol); et leurs mélanges.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le poly-

mère est présent sous forme solubilisée ou sous forme de dispersion aqueuse ou organique ou siliconée, notamment dans un solvant choisi parmi l'eau, les alcools en C2-C18, et notamment l'éthanol, les solvants organiques tels que les alcanes en C₅ à C₁₀, les cétones en C3-C8, notamment l'acétone et la méthyléthylcétone, les esters en C2-C40, et notamment l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle, le myristate d'isopropyle, les huiles carbonées, notamment les isoparaffines tels que l'isododécane, les huiles fluorées, les huiles siliconées notamment volatiles cycliques, telles que la D5, la D6, la L5 et la L6; leurs mélanges.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est présent à raison de 0,01 à 70% en poids, notamment de 0,1 à 50% en poids, voire de 0,3 à 30% en poids, encore mieux de 1 à 20% en poids, préférentiellement de 1,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le milieu cosmétiquement acceptable comprend au moins un ingrédient cosmétique usuel choisi parmi les agents propulseurs; l'eau, les huiles carbonées; les huiles siliconées; les alcools en C2-C40, les esters en C8-C40, les acides en C8-C40; les alcools en C1-C7, les cétones, les solvants organiques, les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs amphotères, les tensioactifs zwitterioniques; les filtres solaires; les agents hydratants; les agents antipelliculaires; les antioxydants; les agents réducteurs; les bases d'oxydation, les coupleurs, les agents oxydants, les colorants directs; les agents défrisants, les agents nacrants et opacifiants; les agents plastifiants ou de coalescence; les hydroxyacides; les silicones; les épaississants, les émulsionnants; les polymères, les pigments, les charges.

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des sourcils, des cils, des ongles et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit d'hygiène corporelle, d'un produit capillaire, notamment de soin, de nettoyage, de coiffage, de mise en forme, de coloration des cheveux.

13. Procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 12.

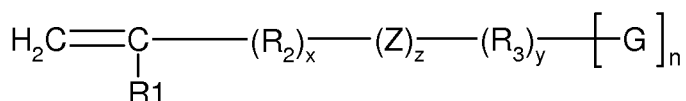
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel on applique sur les matières kératiniques une composition dite complémentaire, qui comprend une molécule et/ou un polymère complémentaire, ladite application complémentaire étant effec-

tuée avant, en même temps ou après l'application de la composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 12.

15. Polymère éthylénique statistique susceptible d'être obtenu par polymérisation :

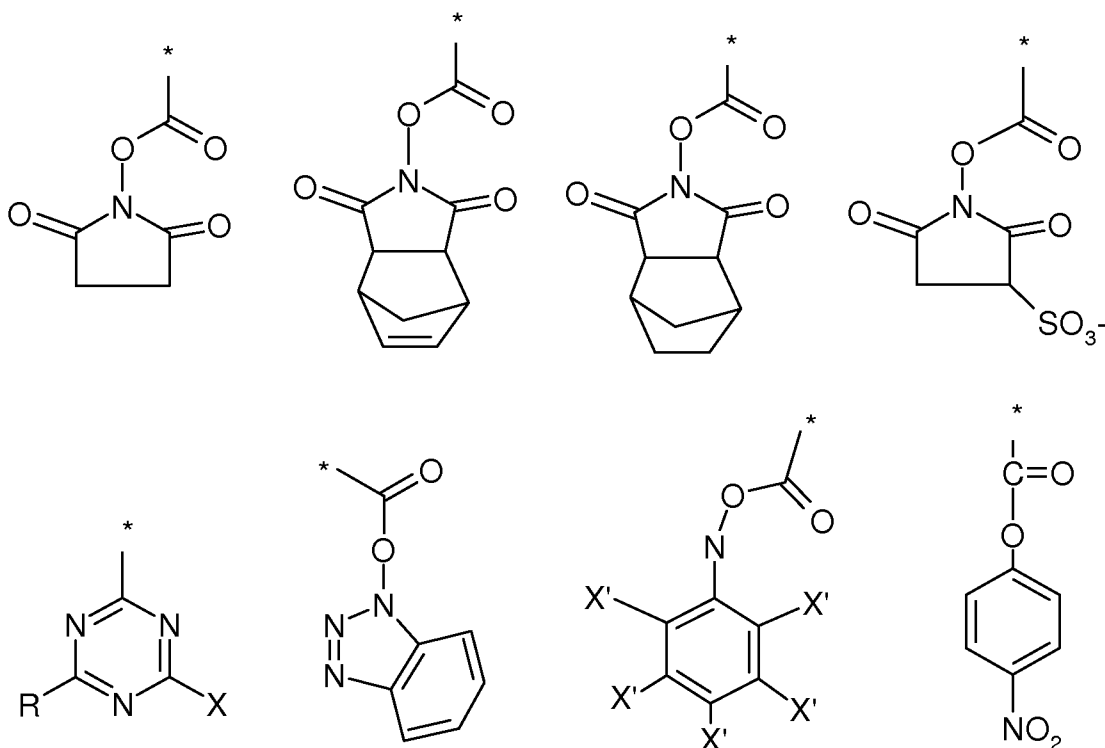
5

- (i) d'un ou plusieurs monomères éthyléniques (A) de formule :



dans laquelle :

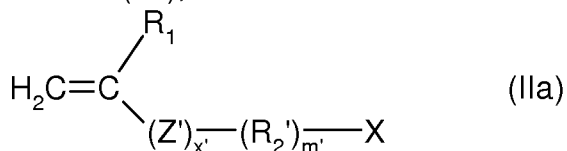
- 10 - R1 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 12 atomes de carbone;
 - Z est un groupement divalent choisi parmi $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{CONCH}_3-$, $-\text{OC}(\text{O})-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$;
 - x est 0 ou 1;
 15 - z est 0 ou 1;
 - y est 0 ou 1;
 - n est 1 ou 2; étant donné que si $y=0$, alors $n=1$;
 - R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant com-
 20 prendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
 - R3 est un radical divalent (si $n=1$) ou trivalent (si $n=2$), carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 ou 2 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
 25 - G est un groupe réactif choisi parmi ceux de formule suivante :



dans laquelle :

- X est un atome d'halogène,
 - R est un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,
 - 5 - X', identiques ou différents, sont choisis parmi les atomes d'hydrogène et d'halogènes;
 - * symbolisant le point d'accroche du groupement sur le monomère;
- et

- 10 - (ii) d'un ou plusieurs monomères (B) choisis parmi les monomères cationiques de formule (IIa),



dans laquelle :

- R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié,
- 15 - Z' est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO-, -CO-CH₂-CO-;
- x' est 0 ou 1,
- R'₂ est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique,
- 20 - m' est 0 ou 1;

- X est choisi parmi :

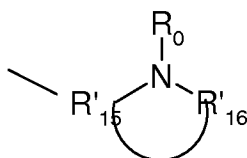
-a) les radicaux amine de formule $-N(R_{15})(R_{16})$ ou leurs sels organiques ou minéraux, avec R_{15} et R_{16} représentant, indépendamment l'un de l'autre :

(i) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et pouvant comprendre 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;

(ii) un groupement oxyde d'alkylène de formule $-(R_{17}O)_rR_{18}$ avec R_{17} représentant un alkylène linéaire ou ramifié en C_2-C_4 , R_{18} est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{30} et r est compris entre 1 et 250 inclus ;

(iii) R_{15} et R_{16} peuvent former avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, constitué de 4 ou 5 atomes de carbone, et de l'atome d'azote; ledit cycle pouvant en outre être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N ;

-b) un cycle :



dans lequel :

- R_0 est choisi parmi $-CH_3$ et $-C_2H_5$, et

- R'_{15} et R'_{16} forment avec l'atome d'azote un cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N, par exemple, le groupe ionisable peut constituer un cycle aromatique ou non comportant un groupement amine tertiaire cationisable ou peut représenter un hétérocycle aromatique ou non, contenant un azote tertiaire, cationisable.

-c) un groupement guanidino ou amidino

-d) un radical ammonium quaternaire de formule : $-N^+(R^{12})_3, Z^-$ dans lequel R^{12} est un radical alkyle, identique ou différent, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} ; et Z est un atome d'halogène ou bien $-OSO_3CH_3$;

- e) et leurs mélanges.