

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 833 485

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

01 16385

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/06

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.12.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.06.03 Bulletin 03/25.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : SAMAIN HENRI, ROLLAT ISABELLE,
GIROUD FRANCK, MOUGIN NATHALIE et LIVOREIL
AUDE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE FORMANT UN GAINAGE MOU COMPRENANT UN POLYMERE A SQUELETTE
NON SILICONE ET A FONCTIONS REACTIVES.

⑤⑦ L'invention a pour objet des compositions cosmétiques non tackantes, notamment capillaires, comprenant au moins un polymère à squelette non siliconé, comprenant des fonctions chimiques réactives, apte à former un gainage mou sur les cheveux. Elle vise également un procédé cosmétique comprenant l'application de cette composition sur les cheveux ainsi que son utilisation pour réaliser un gainage mou sur les cheveux.

FR 2 833 485 - A1



COMPOSITION COSMETIQUE FORMANT UN GAINAGE MOU
COMPRENANT UN POLYMERE A SQUELETTE NON SILICONE ET A
FONCTIONS REACTIVES

5

L'invention a pour objet des compositions cosmétiques non tackantes, notamment capillaires, comprenant au moins un polymère à squelette non siliconé
10 comprenant des fonctions chimiques réactives, apte à former un gainage mou sur les cheveux. Elle vise également un procédé cosmétique comprenant l'application de cette composition non tackante sur les cheveux ainsi que son utilisation pour réaliser un gainage mou sur les cheveux.

15 Conformément à l'invention, pour déterminer si les fonctions organiques libres (F) d'un polymère (P) constituent des fonctions chimiques réactives, on met en œuvre le test 1 décrit ci après :

- (1) On réalise une solution ou une dispersion du polymère (P) dans un solvant cosmétiquement acceptable choisi parmi l'eau, les alcools en C₁ à C₄, les esters, les cétones et de préférence l'eau, cette solution ou dispersion ayant
20 une teneur relative en polymère comprise entre 0,1 et 50 % en poids ;
- (2) Pendant une durée comprise entre 1 à 60 minutes, on laisse la solution ou la dispersion de polymère (P) au repos ou bien on la soumet à l'une au moins des opérations suivantes :
 - (i) On l'agite;
 - (ii) On l'active par une température comprise entre 0°C et 100°C ;
 - (iii) On l'active par un pH compris entre 1 et 13 ;
 - (iv) On l'active par au moins un additif chimique (A) choisi parmi les
25 molécules ou les polymères portant des fonctions chimiques libres susceptibles de réagir avec au moins une fonction organique libre (F)
30 du polymère (P), l'additif (A) étant, de préférence, un polymère portant des fonctions chimiques identiques à celles des cheveux,

choisies parmi les fonctions amine, alcool, acide carboxylique, disulfure et thiol ;

(3) On examine la solution ou la dispersion de polymères (P), par des méthodes connues de l'homme du métier, en particulier par spectrométrie infrarouge ou RAMAN, afin de déterminer si au moins une fonction organique libre (F) du polymère (P) a donné naissance à la formation de liaisons covalentes, reliant, par exemple :

- deux atomes présents dans des fonctions organiques libres (F) appartenant à différents polymères (P),
- un atome présent dans le polymère (P) et un atome présent dans l'additif chimique (A) ;

(4) Le polymère (P) est qualifié de « *polymère à fonctions réactives* » si la formation de liaison(s) covalente(s) est (sont) détectée(s) au point (3) et à la condition que celle(s)-ci ne résulte(nt) pas exclusivement d'une hydrolyse ou d'une oxydation de ce dernier.

Les polymères à squelette non siliconé et à fonctions réactives conformes à la présente invention présentent la particularité d'être capables de former des liaisons covalentes par la mise en œuvre du test 1. Cette caractéristique les distingue de la plupart des polymères connus dans le domaine des compositions capillaires, lesquels ne réagissent pas, dans les conditions du test 1, en formant des liaisons fortes, mais tout au plus en interagissant entre eux ou avec des additifs par des liaisons de type liaison hydrogène ou saline.

On entend par « *polymère à squelette non siliconé* », un polymère n'étant pas exclusivement constitué d'enchaînements - Si-O-Si-, dans sa chaîne principale.

La présente invention exclut les polymères à fonctions réactives photoactivables, c'est-à-dire les polymères comportant des fonctions chimiques, qui irradiées à une longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm, donnent naissance, en une ou plusieurs étapes, à la formation de nouvelles liaisons covalentes.

Les produits cosmétiques destinés aux traitements des cheveux emploient souvent des polymères. Ils permettent d'obtenir des effets de maintien de la forme de la coiffure, des effets de douceur ou des effets de brillance, par exemple.

5 Certaines des compositions utilisant les polymères présentent des inconvénients pouvant être gênants. Par exemple, si après avoir appliqué un produit contenant des polymères, une personne passe la main sur ses cheveux, une partie des polymères peut, au moment du contact, se déposer sur ses doigts. Ce phénomène de transfert, même s'il est partiel, laisse une impression de cheveux sales ou collants. L'ampleur de ce transfert
10 peut dépendre des conditions climatiques. Ainsi, en milieu humide, il est souvent spécialement important.

Par ailleurs, lorsque du sébum recouvre les cheveux, soit sur leur longueur, soit à la racine, et qu'on applique sur ceux-ci un produit cosmétique, comme un produit
15 coiffant, ce dernier peut non seulement être inefficace, mais, de surcroît, rendre les cheveux encore plus artificiellement brillants et plus sales.

Un autre inconvénient des polymères utilisés en cosmétique réside dans le fait que ceux-ci dessèchent parfois les cheveux, causant ainsi une altération de leur toucher
20 et une diminution de l'effet escompté du produit, par exemple l'effet de fixation et/ou de maintien de la coiffure. On peut encore citer, comme inconvénient supplémentaire, le fait que les polymères déposés sur les cheveux soient très vite éliminés lors des shampooings.

25 En particulier, lorsqu'on choisit d'utiliser des polymères formant sur les cheveux un revêtement, notamment un film, de consistance molle, le toucher des cheveux est souvent spécialement rêche ou collant, et désagréable. En outre, ce revêtement mou s'élimine immédiatement lors du lavage des cheveux, et il est donc nécessaire de réappliquer du produit, au moins après chaque shampooing.

30

Il existe donc un besoin de réaliser des compositions cosmétiques non tackantes qui soient améliorées par rapport aux compositions de l'art antérieur, et en particulier,

qui ne collent pas aux doigts après application sur les cheveux, ne les dessèchent pas et leur donnent de bonnes propriétés cosmétiques, même en présence de sébum et qui soient rémanente, face aux lavages répétés.

5 De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert qu'il était possible d'atteindre les objectifs énumérés ci-dessus en sélectionnant les polymères introduits dans les compositions cosmétiques non tackantes, selon la nature des fonctions chimiques qu'ils portent et selon les caractéristiques du film qu'ils forment sur les cheveux.

10

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique non tackante, notamment capillaire, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère à squelette non siliconé, comprenant au moins deux fonctions chimiques réactives, identiques ou différentes, non photoactivables, caractérisée par le fait que :

15

(i) un film obtenu par séchage de la composition à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) et à un taux d'humidité relative de $50\% \pm 5\%$, présente un module d'Young compris entre 1 et 100 MPa, bornes exclues, mesuré à une épaisseur de 0,5 mm et à une traction de 20 mm/min,

20

(ii) la ou les fonctions réactives est (sont) choisie(s) parmi les groupements monovalents ou divalents ci-après :

25

- époxy,
- anhydride,
- chlorure d'acide,
- éthylène-imino,
- aldéhyde,
- acétal ou héli-acétal,
- 30 - aminal ou héli-aminal,
- cétone, alpha-halocétone ou alpha-hydroxycétone,
- lactone ou thiolactone,

- isocyanate,
- thiocyanate,
- ester de N-hydroxysuccinimide,
- imide,
- 5 - imine,
- imidate,
- oxazoline, oxazolinium, oxazine ou oxazinium,
- pyridyl-thio,
- thiosulfate,
- 10 - acétoalkylate répondant à la formule : $-\text{OCO}-\text{A}'-\text{COCH}_3$,
A' représentant une liaison, un groupement alkylène, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone,
 - AX,
 - ASO_2X ,
- 15 . X est un groupe partant choisi parmi les halogènes, OSO_3H , SO_2CH_3 , $\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,
 SO_2Tos , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, OPO_3R_2 , CN,
Tos représentant un groupement tosylate,
R représentant soit un atome d'hydrogène, soit un radical alkyle en C_1 à C_5 ,
. A est un groupe alkylène, arylène, alralkylène comportant entre 1 et 22 atomes de
20 carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs cycles insaturés, et comportant,
éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, S, O.

Les compositions tackantes, à savoir les compositions qui donnent après application sur les fibres kératiniques et séchage, un matériau coiffant présentant un
25 profil de décollement défini par au moins :

- une force maximale de décollement $F_{\text{max}} > 1$ Newton, et
- de préférence, en outre, par une énergie de séparation $E_{\text{s(M/V)}}$ du matériau mis en contact avec une surface en verre, inférieure à 300 μJ ,

F_{max} et $E_{\text{s(M/V)}}$ étant mesurés selon le protocole décrit dans la demande internationale
30 WO98/38969, déposée par la Demanderesse, sont exclues de la présente demande.

Un autre objet de la présente invention concerne un procédé cosmétique comprenant l'application de cette composition non tackante.

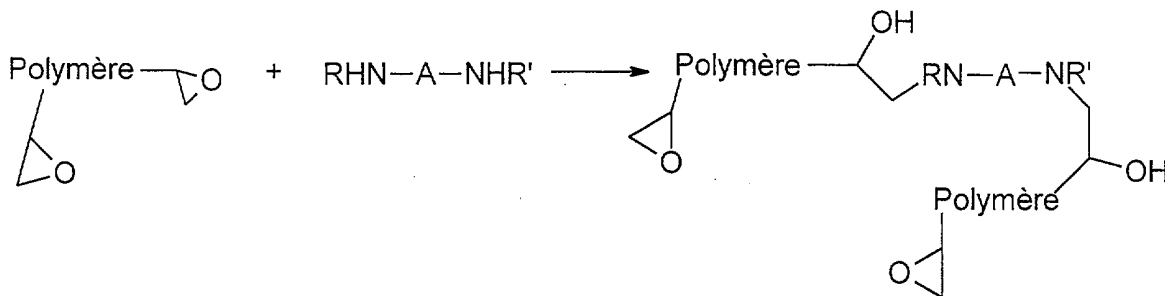
Encore un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation de cette composition non tackante, pour réaliser un gainage mou sur les cheveux.

Au sens de la présente invention, on entend par « *gainage* », une enveloppe formée à la surface de chaque cheveu, après séchage de la composition cosmétique non tackante. Cette enveloppe a quasiment la forme d'un cylindre creux qui peut s'étendre de la racine jusqu'à la pointe des cheveux et qui adhère fortement à ceux-ci.

Sans être liée par une quelconque théorie, la Demanderesse pense que les polymères à squelette non siliconé présents dans les compositions cosmétiques non tackantes selon l'invention peuvent, du fait de leurs fonctions réactives, identiques ou différentes, réagir totalement ou partiellement, soit sur eux-mêmes, soit entre eux, soit avec les cheveux, sensibilisés ou non, soit avec un ou plusieurs constituants réactifs de la composition capillaire et ceci, après application de la composition cosmétique sur les cheveux, pour former un gainage. Le mécanisme de la formation du gainage pourra être mieux compris au moyen des exemples schémas de réaction ci-après :

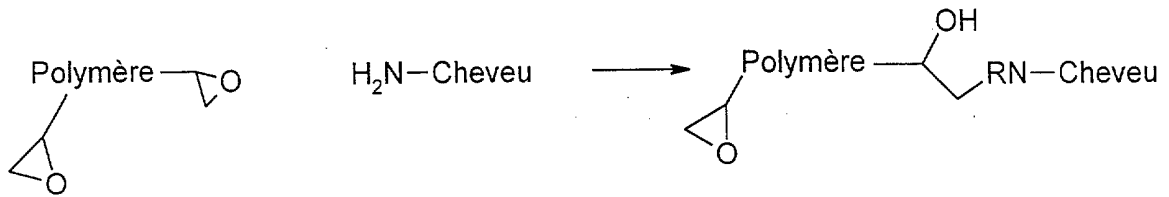
20

1) Réaction de deux polymères à fonctions réactives époxy avec un ingrédient réactif de la composition ayant pour formule $RHN-A-NHR'$,



25

2) Réaction de deux polymères à fonctions réactives époxy avec une fonction amine du cheveu,



5

La réaction des polymères à squelette non siliconé selon l'invention entre eux et/ou avec les cheveux peut être favorisée par apport de chaleur, par ajout des constituants, par exemple, des agents régulateurs de pH, des actifs chimiques, comme des oxydants, des réducteurs, des inhibiteurs ou des catalyseurs de polymérisation.

10

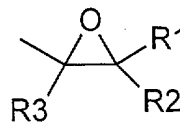
De préférence, le polymère à squelette non siliconé, contenant au moins deux fonctions réactives contient moins de 50 % en nombre de fonctions ester d'acide carboxylique par rapport au nombre total des fonctions chimiques réactives.

15

Avantageusement, le groupe partant X représente un halogène choisi parmi le brome, le chlore, l'iode et le fluor.

20

Lorsque le polymère à squelette non siliconé, ayant au moins deux fonctions réactives contient un groupement époxy, ce dernier est, de préférence, monovalent et répond à la formule (I) :



Formule I

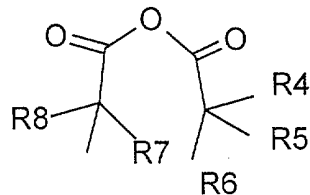
25

dans laquelle R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N, S, Si et F, et éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ou amino,
- 5 - un groupement aryle comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ou
- un groupement aralkyle, le groupement alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un hétérocycle de 5 à 7 chaînons.

10 Lorsque le polymère à squelette non siliconé ayant au moins deux fonctions réactives contient un groupement anhydride d'acide carboxylique, ce dernier est, de préférence, monovalent et répond :

(a) soit à la formule (II) :



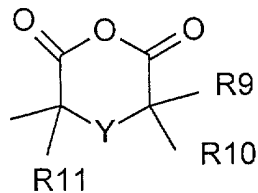
15

Formule II

dans laquelle R_4 , R_5 , R_6 , R_7 et R_8 ont, indépendamment les uns des autres, les mêmes significations que celles données pour R_1 , R_2 et R_3 dans la formule (I),

(b) soit à la formule (III) :

20



Formule III

dans laquelle Y représente :

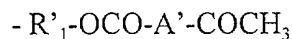
- 25 - une liaison,
- un hétéroatome choisi parmi O, N, S, Si et F,

- un radical alkyle ou alkylène, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxy ou amino, contenant entre 1 et 5 atomes de carbone,
- un radical aralkylène, contenant entre 7 et 10 atomes de carbone ou
- un radical polydiméthylsiloxane contenant entre 1 et 6 atomes de silicium, et

5

R_9 , R_{10} et R_{11} ont, indépendamment les uns des autres, les mêmes significations que celles données pour R_1 , R_2 et R_3 dans la formule (I).

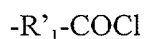
Lorsque le polymère à squelette non siliconé, ayant au moins deux fonctions réactives contient un groupement acétoalkylate, ce dernier est, de préférence, inclus dans un groupe répondant à la formule (IV) :



Formule IV

15 dans laquelle R'_1 est obtenu par élimination de l'un quelconque des atomes d'hydrogène du radical R_1 défini dans la formule (I) et A' a la signification indiquée ci-avant.

Lorsque le polymère à squelette non siliconé, ayant au moins deux fonctions réactives contient un groupement chlorure d'acide, ce dernier est, de préférence, inclus dans un groupe répondant à la formule (V) :

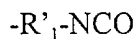


Formule V

dans laquelle R'_1 a la même signification que dans la formule (IV).

25

Lorsque le polymère à squelette non siliconé, ayant au moins deux fonctions réactives contient un groupement isocyanate, ce dernier est, de préférence, inclus dans un groupe répondant à la formule (VI) :

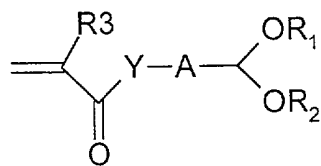


Formule VI

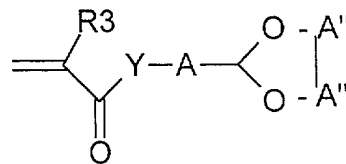
30

dans laquelle R'_1 a la même signification que dans la formule (IV).

(b) les polymères synthétisés à partir de monomères (méth)acrylate et (méth)acrylamide à fonctions acétales, ces monomères répondant aux formules générales (VII.1) ou (VIII.1) :



Formules VII.1



VIII .1

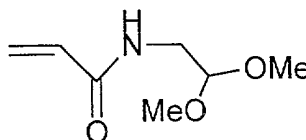
avec Y = O ou NH

R₃ = H ou CH₃

A, A'', A''', R₁ et R₂ ayant les mêmes significations que précédemment.

10

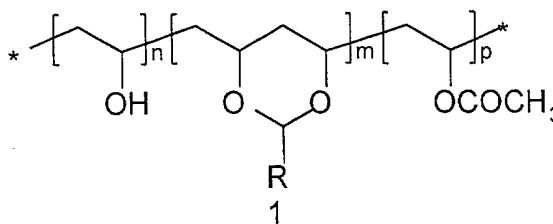
Les copolymères synthétisés à partir de N-éthyl acétal acrylamide de formule (VIII.2)



Formule VIII .2

sont particulièrement préférés.

(c) les copolymères à fonctions acétals obtenus par modification chimique de polymères synthétiques ou naturels, et notamment les copolymères issus de la réaction d'un ou plusieurs aldéhydes sur le poly(vinylalcool/vinylacétate) de formule générale (X):



20

dans laquelle R a la même signification que celle donnée précédemment, n, m et p sont compris entre 1 et 10 000.

Ces synthèses sont connues de l'homme de l'art et décrites dans *le Précis de Matières Plastiques, J.P.Trotigon, J.Verdu, Editions Nathan , 1996.*

Les polymères à squelette non siliconé utilisés selon l'invention sont obtenus
5 selon les procédés classiques de polymérisation ou de modification de polymères.

Pour obtenir ces polymères, l'une des étapes du procédé d'obtention consiste, de préférence, en:

- une polycondensation,
- 10 - une ouverture d'au moins un cycle comprenant un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 9 ou un cycle comprenant un nombre d'atomes de silicium compris entre 2 et 4, ces cycles pouvant inclure un ou plusieurs hétéroatomes tels que N, O, S, Si ;
- une polymérisation de monomères insaturés de type radicalaire, ionique, par
15 transfert de groupe.

Les squelettes polymériques selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés, hyperbranchés ou dendritiques. Ils peuvent présenter un ou plusieurs types de motifs de répétition, et donc être des homopolymères ou des copolymères qui sont alors
20 statistiques ou alternés ou séquencés.

Les fonctions réactives sont réparties le long des chaînes principales ou secondaires des polymères selon l'invention, éventuellement aux extrémités des chaînes dans le cas des polymères ramifiés, hyperbranchés et dendritiques.

25

Dans le cas où le polymère à squelette non siliconé selon l'invention est formé par un procédé de polymérisation de la liste ci-dessus, les fonctions réactives peuvent, soit être présentes sur les monomères servant de produit de départ à la polymérisation, soit être formées par réaction des monomères entre eux lors de la polymérisation, soit
30 être apportées par au moins une étape chimique s'ajoutant à la polymérisation, par exemple une étape consistant à greffer, spécifiquement sur le polymère obtenu, des

motifs moléculaires ou polymériques portant les fonctions réactives (I) à (IX) adéquates.

Pour effectuer une polycondensation, on suit par exemple, les protocoles opératoires décrits dans *Step polymerisation in principles of polymerization*, G. ODIAN 5 3 ed. Wiley interscience-

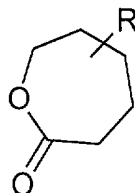
Dans le cas d'une polycondensation, les monomères utilisés comme produit de départ, sont de préférence choisis parmi les diamines ou /et diols en réaction avec 10 diisocyanates ou diacides ou diesters, et conduisent aux polyuréthanes, polyamides, polyester, et les aziridines et leurs dérivés conduisent aux polyalkylèneimines, tels que les polyéthylèneimines et leurs dérivés.

Par exemple, un polyuréthane peut être obtenu par réaction des monomères : 15 isophorone diisocyanate, hexamethylenediisocyanate, methylene-biscyclohexane-diisocyanate, polytetramethylene glycol dihydroxyle.

Pour effectuer une ouverture de cycle comprenant un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 9 ou comprenant un nombre d'atomes de silicium compris 20 entre 2 et 4, ces cycles comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes parmi N, O, S, Si, on suit, par exemple, les modes opératoires décrits dans *Ring opening polymerization in « Comprehensive Polymer Science »*. Perg. Press vol3.

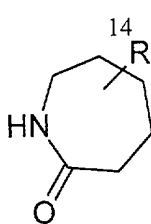
Dans le cas d'une ouverture de cycle, les monomères utilisés comme produit de 25 départ, pour former les polymères, sont de préférence choisis parmi les esters cycliques (lactones) et les amides cycliques (lactames), comme par exemple :

Caprolactone



30

Caprolactame



Dans le cas où le polymère à squelette non siliconé selon l'invention est formé
5 par un procédé d'obtention comprenant une étape consistant en une ouverture de cycle,
les fonctions réactives peuvent, soit être présentes dans les monomères servant de
produit de départ et comportant un cycle, par exemple en tant que substituant chimique
présent sur les cycles, soit être formées après réaction, entre eux, de ces monomères
comportant un cycle, soit être apportées par au moins une étape chimique s'ajoutant à
10 l'étape d'ouverture de cycle, par exemple une étape séparée consistant à greffer des
motifs moléculaires ou polymériques portant les fonctions réactives (I) à (IX)
adéquates.

Pour effectuer une polymérisation radicalaire ou anionique, on suit, par exemple,
15 les modes opératoires décrits dans *Radical polymerization and anionic polymerization*,
in *Principles of Polymerization*, G. ODIAN 3 ed. Wiley interscience-

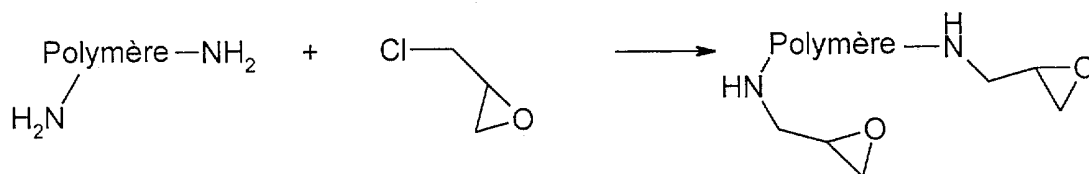
Dans le cas d'une polymérisation radicalaire ou anionique, les monomères
utilisés comme produit de départ, pour former les polymères, sont de préférence choisis
20 parmi les vinyloxy, diènes, (méth)acrylates, (méth)acrylamides.

Dans le cas d'une polymérisation radicalaire ou anionique, le polymère est, de
préférence constitué d'au moins dix unités reliées par des liaisons covalentes. Les
fonctions réactives, présentes sur le polymère entrant dans la constitution des
25 compositions non tackantes conformes à l'invention, peuvent être déjà présentes sur les
monomères servant de produit de départ à la réaction radicalaire, ou éventuellement être
formées lors de la réaction radicalaire, ou encore par exemple, être apportées sur le
polymère par une quelconque étape chimique supplémentaire.

30 Il est également possible d'utiliser des polymères naturels et polymères naturels
modifiés chimiquement pour leur apporter les fonctions réactives listées ci-dessus. On
citera par exemple et de façon non restrictive, les polysaccharides (cellulose, chitosane,

guar et leurs dérivés), les polypeptides (acide polyaspartique, polylysine et leurs dérivés). Dans ce cas, ces polymères présentent naturellement ou après modification des fonctions hydroxy, amine, acide carboxylique, thiol, aldéhyde, époxy dont on utilise la réactivité telle quelle dans la composition non tackante (par exemple avec les polymères portant des fonctions époxy) ou pour apporter les fonctions chimiques listées ci-dessus.

A titre d'exemple, on peut modifier le polymère comme suit :



10

Afin de déterminer le module d'Young, on utilise une composition contenant un polymère conforme à l'invention en quantité adaptée pour obtenir, dans une matrice en téflon, un film sec d'épaisseur de $500 \pm 50 \mu\text{m}$. Le séchage est poursuivi jusqu'à ce que le poids du film n'évolue plus.

15

Pour mesurer le module d'Young, on effectue des essais de traction. Le film est découpé en éprouvettes de forme rectangulaire, de longueur 80 mm et de largeur 15 mm.

20

Les essais sont réalisés sur un appareil commercialisé sous l'appellation Lloyd ou commercialisé sous l'appellation Zwick dans les mêmes conditions de températures et d'humidité que pour le séchage, c'est-à-dire une température de $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et un taux d'humidité relative de $50 \pm 5 \%$.

25

Les éprouvettes sont étirées à la vitesse de 20mm/mn et la distance entre les mors est de $50 \pm 1 \text{ mm}$.

Le procédé conforme à l'invention comprend l'application sur les cheveux d'une composition cosmétique non tackante selon l'invention.

Avantageusement, il comprend les opérations supplémentaires consistant à
5 provoquer une modification de pH et/ou, une élévation de température et/ou procéder à l'ajout d'un ou plusieurs additifs et/ou rincer.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on applique une composition de soin, de coloration, de déformation permanente, de maquillage du cheveu, de fixation
10 et/ou de maintien de la coiffure, avant d'appliquer une composition non tackante conforme à l'invention.

Dans les compositions non tackantes conformes à l'invention, le ou les polymères à squelette non siliconé, à fonctions réactives sont, de préférence, présents à
15 des concentrations comprises entre 0,05 et 20 % en poids, plus préférentiellement comprises entre 0,1 et 15 % en poids, et plus préférentiellement entre 0,25 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Conformément à l'invention, la composition contient avantageusement, en outre,
20 des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les polymères fixants, les épaississants, les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les provitamines, les polymères non fixants anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les céramides, les
25 pseudocéramides, les silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques, modifiées ou non, des agents régulateurs de pH, des oxydants, des réducteurs, des inhibiteurs, des catalyseurs et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques destinées à être appliquées sur les cheveux.

30 Le milieu cosmétiquement acceptable est, de préférence, constitué par de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools, les

esters, les cétones ou les silicones volatiles cycliques ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants étant de préférence des alcools en C₁-C₄.

Lorsque la composition non tackante selon l'invention est conditionnée dans un dispositif aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur, qui peut être choisi
5 parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, les hydrocarbures halogénés et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther (DME), l'azote, l'air comprimé. On peut aussi utiliser des mélanges de propulseurs. De
10 préférence, on utilise le diméthyl éther.

Avantageusement, l'agent propulseur est présent à une concentration comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol et, plus particulièrement, à une concentration comprise entre 10 et 60 %.

15

Les compositions non tackantes conformes à l'invention peuvent être appliquées sur des cheveux secs ou humides.

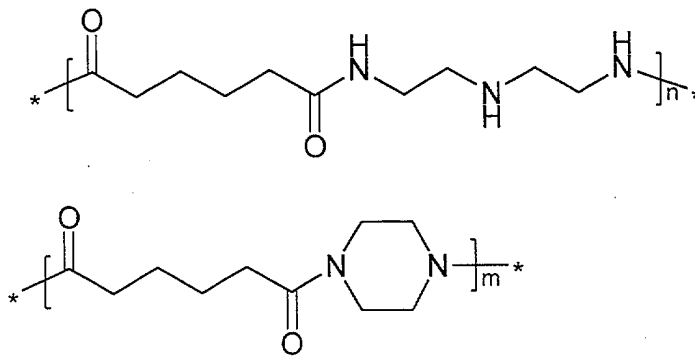
L'invention va être plus complètement illustrée à l'aide de l'exemple non
20 limitatif suivant.

Exemple :

1. Préparation du polymère P1 : polycondensat acide adipique/ diéthylène triamine /
25 piperazine / épichlorhydrine

Le protocole opératoire de la fabrication du polymère P1 provient de FR 2 252 840.

La constitution du polymère préparé avant réticulation par l'épichlorhydrine peut être
30 représenté par les deux motifs ci-après répartis statistiquement dans les proportions 2 :1



Le mélange de 438g (3 moles) d'acide adipique et de 86g (1 mole) de pipérazine est chauffé sous agitation et en atmosphère d'azote pendant deux heures à 120-135°C. On ajoute ensuite à cette température et en l'espace de 90 minutes, 206 g (2 moles) de diéthylènetriamine. On distille l'eau formée pendant une heure à 140-170°C à pression ordinaire, puis 1 heure à 170-175°C sous 15 mm Hg.

Le produit ainsi obtenu se présente sous forme d'une résine dure cassante, transparente et de couleur jaune-verte.

A 200g de cette résine dissoute dans 800g d'eau, on ajoute sous agitation 72 g d'épichlorhydrine à température ordinaire. On chauffe ensuite le mélange à 90°C et on ajoute encore 8g d'épichlorhydrine par petites fractions à 5 ou 10 minutes d'intervalle. La solution est alors rapidement diluée avec 1090g d'eau pour obtenir une concentration de 10%.

La quantité de réticulant utilisée est stoechiométrique par rapport aux groupements amine du polyamido amine, ce qui garantit la présence de fonctions époxy réactives dans les molécules du polymère réticulé.

2. On réalise la composition suivante :

Polymère 1	5 g
Monoéthanolamine	1 g
Eau	qsp 100 g

Le module d'Young du film issu de la composition est environ de 6,3 Mpa.

La composition appliquée sur cheveux et séchée leur confère un gainage mou résistant aux shampooings.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique non tackante, notamment capillaire, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère à squelette non siliconé
5 comprenant au moins deux fonctions chimiques réactives, identiques ou différentes, non photoactivables, caractérisée par le fait que :

(i) un film obtenu par séchage de la composition à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) et à un taux d'humidité relative de $50\% \pm 5\%$, présente un module d'Young compris
10 entre 1 et 100 MPa, bornes exclues, mesuré à une épaisseur de 0,5 mm et à une traction de 20 mm/min,

(ii) la ou les fonctions réactives est (sont) choisie(s) parmi les groupements monovalents ou divalents ci-après :

- 15 - époxy,
- anhydride,
- chlorure d'acide,
- éthylène-imino,
- aldéhyde,
- 20 - acétal ou hémi-acétal,
- aminal ou hémi-aminal,
- cétone, alpha-halocétone ou alpha-hydroxycétone,
- lactone ou thiolactone,
- isocyanate,
- 25 - thiocyanate,
- ester de N-hydroxysuccinimide,
- imide,
- imine,
- imidate,
- 30 - oxazoline, oxazolinium, oxazine ou oxazinium,
- pyridyl-thio,
- thiosulfate,

- acétoalkylate répondant à la formule : $-\text{OCO-A}'-\text{COCH}_3$,

A' représentant une liaison, un groupement alkylène, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone,

- AX,

5 - ASO_2X ,

. X est un groupe partant choisi parmi les halogènes, OSO_3H , SO_2CH_3 , $\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, SO_2Tos , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, OPO_3R_2 , CN,

Tos représentant un groupement tosylate,

R représentant soit un atome d'hydrogène, soit un radical alkyle en C_1 à C_5 ,

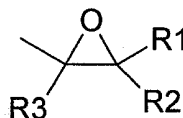
10 . A est un groupe alkylène, arylène, alralkylène comportant entre 1 et 22 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs cycles insaturés, et comportant, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, S, O.

2.Composition selon la revendications 1, caractérisée par le fait que le polymère à
15 squelette non siliconé, contenant au moins deux fonctions réactives contient moins de 50 % en nombre de fonctions ester d'acide carboxylique par rapport au nombre total des fonctions chimiques réactives.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que X représente un
20 halogène choisi parmi brome, le chlore, l'iode et le fluor.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement
époxy est monovalent et répond à la formule (I) :

25



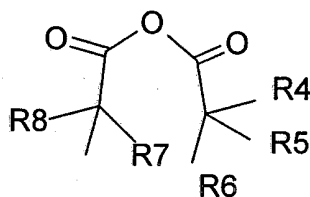
Formule I

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres :

30 - un atome d'hydrogène,

- un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N, S, Si et F, et éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ou amino,
- un groupement aryle comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ou
- 5 - un groupement aralkyle, le groupement alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un hétérocycle de 5 à 7 chaînons.

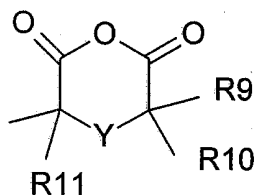
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement
10 anhydride d'acide carboxylique est monovalent et répond à la formule (II) :



Formule II

dans laquelle R₄, R₅, R₆, R₇ et R₈ ont, indépendamment les uns des autres, les
15 mêmes significations que celles données pour R₁, R₂ et R₃ dans la formule (I).

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement
anhydride d'acide carboxylique est monovalent et répond à la formule (III) :



20

Formule III

dans laquelle Y représente :

- une liaison,
- 25 - un hétéroatome choisi parmi O, N, S, Si et F,
- un radical alkyle ou alkylène, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxy ou amino, contenant entre 1 et 5 atomes de carbone,

- un radical aralkylène, contenant entre 7 et 10 atomes de carbone ou
- un radical polydiméthylsiloxane contenant entre 1 et 6 atomes de silicium, et

5 R₉, R₁₀ et R₁₁ ont, indépendamment les uns des autres, les mêmes significations que celles données pour R₁, R₂ et R₃ dans la formule (I).

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement acétoalkylate est inclus dans un groupe répondant à la formule (IV) :

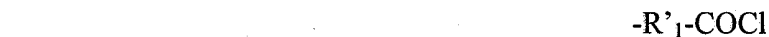


Formule IV

dans laquelle R'₁ est obtenu par élimination de l'un quelconque des atomes d'hydrogène du radical R₁ défini dans la formule (I) et A' a la signification indiquée dans la revendication 1.

15

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement chlorure d'acide est inclus dans un groupe répondant à la formule (V) :

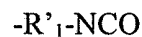


Formule V

dans laquelle R'₁ a la même signification que dans la formule (IV).

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement isocyanate est inclus dans un groupe répondant à la formule (VI) :

25

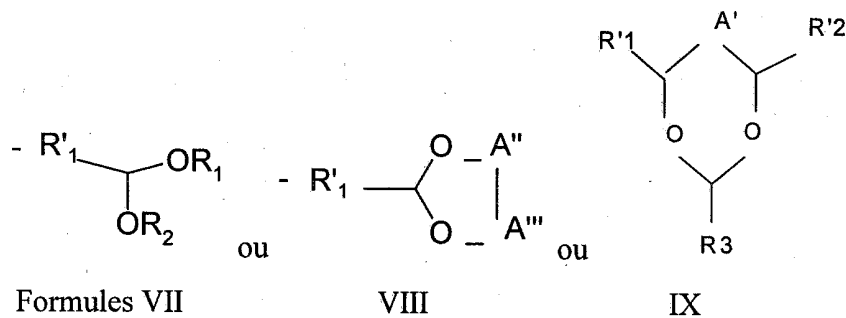


Formule VI

dans laquelle R'₁ a la même signification que dans la formule (IV).

30

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement acétal est monovalent et inclus dans l'une au moins des formules (VII), (VIII) ou (IX) :



dans laquelle :

- 5 R_1 , R_2 et R_3 ont la signification indiquée pour la formule (I),
 R'_1 et R'_2 sont obtenus par élimination de l'un quelconque des atomes d'hydrogène du radical R_1 ou R_2 défini dans la formule (I)

10 A'' et A''' sont identiques ou différents et représentent un groupement alkyle ou alkylène, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N, S, Si, F, et éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ou amino.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le polymère à squelette non siliconé et à fonction réactive est obtenu par un
 15 procédé dont l'une des étapes consiste en :

- une polycondensation,
- une ouverture d'au moins un cycle comprenant un nombre d'atomes de carbone compris entre 2 et 9 ou un cycle comprenant un nombre d'atomes de silicium compris entre 2 et 4, ces cycles pouvant inclure un ou plusieurs hétéroatomes tels
 20 que N, O, S, Si ;
- une polymérisation de monomères insaturés de type radicalaire, ionique, par transfert de groupe.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
 25 par le fait que le ou les polymères à squelette non siliconé et à fonctions réactives est (sont) présent(s) à des concentrations comprises entre 0,05 et 20 % en poids, plus préférentiellement comprises entre 0,1 et 15 % en poids, et plus préférentiellement entre 0,25 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les polymères fixants, les épaississants, les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les provitamines, les polymères non fixants anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les céramides, les pseudocéramides, les silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques, modifiées ou non, des agents régulateurs de pH, des oxydants, des réducteurs, des inhibiteurs, des catalyseurs et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques destinées à être appliquées sur les cheveux.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement acceptable est constitué par de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants cosmétiquement acceptables tels que des alcools ou les silicones volatiles cycliques ou des mélanges eau-solvant(s), ces solvants étant de préférence des alcools en C₁-C₄.

15. Dispositif aérosol comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ainsi qu'au moins un agent propulseur.

16. Procédé de traitement cosmétique, caractérisé par le fait qu'il comprend l'application d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

17. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'on applique une composition de soin, de coloration, de déformation permanente, de maquillage du cheveu, de fixation et/ou de maintien de la coiffure, avant d'appliquer une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

18. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour former un gainage mou sur les cheveux.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 252 840 A (L'OREAL) 27 juin 1975 (1975-06-27) * revendication 1; exemple IIA *	1-18	A61K7/06
X	FR 2 496 458 A (L'OREAL) 25 juin 1982 (1982-06-25) * revendication 1; exemples 3B,3C,17 *	1-18	
X	FR 2 417 981 A (L'OREAL) 21 septembre 1979 (1979-09-21) * revendications 1-17; exemples 1-12 *	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 octobre 2002		Glikman, J-F	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 615409
FR 0116385

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait
l'objet de recherches incomplètes:
1-18

Raison:

Les revendications 1 à 18 ont pour objet une composition, un dispositif, un procédé et une utilisation caractérisés par la présence d'un polymère. Ce polymère est défini inter alia par:

- a) sa réactivité chimique à l'intérieur de la composition cosmétique
- b) son absence de réactivité à la lumière
- c) une propriété mécanique d'un film obtenu à partir de celui-ci
- d) les fonctions chimiques qu'il est susceptible de porter.

Ces caractéristiques considérées ensemble ou isolément ne suffisent pas à rendre clair l'objet des revendications, en contradiction avec l'Art.L.612-6 CPI.

Il n'est pas possible de comparer les compositions, dispositifs, procédés et utilisations connus dans l'état de la technique cosmétique avec ceux et celles que le demandeur revendique.

C'est pourquoi la recherche a été restreinte aux compositions intégrant le polymère présent dans l'unique exemple de la demande, page 17 ligne 22 à page 18 ligne 28 et uniquement celui-ci, à savoir les compositions cosmétiques contenant le polycondensat acide adipique/diéthylène triamine/piperazine/épichlorhydrine.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0116385 FA 615409**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-10-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2252840	A	27-06-1975	LU 68901 A1	20-08-1975
			BE 822796 A1	29-05-1975
			CA 1086652 A1	30-09-1980
			CA 1088250 A2	21-10-1980
			CH 619613 A5	15-10-1980
			DE 2456638 A1	05-06-1975
			FR 2252840 A1	27-06-1975
			GB 1494916 A	14-12-1977
			GB 1494915 A	14-12-1977
			IT 1050493 B	10-03-1981
			NL 7415582 A ,B,	03-06-1975
			US 4277581 A	07-07-1981
			US 4172887 A	30-10-1979
			US 4189468 A	19-02-1980
			FR 2496458	A
BE 891528 A1	18-06-1982			
CA 1175357 A1	02-10-1984			
CH 651468 A5	30-09-1985			
DE 3150338 A1	15-07-1982			
FR 2496458 A1	25-06-1982			
GB 2091100 A ,B	28-07-1982			
IT 1146730 B	19-11-1986			
JP 1623022 C	25-10-1991			
JP 2049284 B	29-10-1990			
JP 57128618 A	10-08-1982			
US 4488564 A	18-12-1984			
FR 2417981	A	21-09-1979	FR 2417981 A2	21-09-1979