

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 939 657

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

②① N° d'enregistrement national :

08 58614

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/72 (2006.01), A 61 Q 5/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.12.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.06.10 Bulletin 10/24.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : VIC GABIN.

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

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UNE POLYAMINE PORTANT DES GROUPES DIAZIRINES ET
UTILISATION POUR LE PHOTO-GREFFAGE D'UN POLYMERE NON SACCHARIDIQUE DIFFERENT DES
POLYMERES POLYAMINES.

⑤⑦ Composition cosmétique comprenant, dans un milieu
cosmétiquement acceptable, a) au moins un composé pho-
to-activable obtenu à partir d'un polymère polyamine, con-
tenant au moins deux motifs aminés -NH- et/ou



sur lequel sont liés de manière covalente au moins deux
groupes diazirines photo-activables, et b) un ou plusieurs
polymères non saccharidiques différents des composés a).

FR 2 939 657 - A1



L'invention se rapporte à une composition cosmétique comprenant un composé photo-activable issu d'un polymère polyamine sur lequel sont liés de manière covalente au moins deux groupes diazirines photo-activables, et un ou plusieurs polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines ci-dessus. L'invention se rapporte encore à l'utilisation de cette composition pour fixer ledit ou lesdits polymères non saccharidiques sur les matières kératiniques.

Les produits mis en œuvre pour fixer des agents cosmétiques, en particulier des polymères, sur les matières kératiniques présentent généralement l'inconvénient d'être éliminés très vite au lavage ou lors d'autres traitements.

Pour surmonter cet inconvénient, on cherche généralement à greffer les polymères en surface sur les matières kératiniques.

Le greffage de polymères en surface sur les matières kératiniques permet d'obtenir des effets de coiffage durable des cheveux, de douceur ou de brillance suivant la nature du polymère, sans dégrader la fibre capillaire.

Le greffage de polymères en surface sur les matières kératiniques est particulièrement difficile à réaliser. En effet, il doit se faire sous des conditions douces applicables en cosmétique, afin de ne pas dégrader la fibre capillaire.

On connaît du document FR 2 839 446 une composition cosmétique photo-activable comprenant une diazirine et un actif cosmétique liés de manière covalente pour former un composé diazirine-actif. Cette composition photo-activable est utilisée pour fixer des actifs cosmétiques sur des matières kératiniques, au moyen du composé diazirine qui assure la liaison entre l'agent cosmétique et les matières kératiniques.

On connaît encore du document FR 2 831 534 un composé photo-activable comprenant une molécule support sur laquelle sont liés de manière covalente au moins deux groupes fonctionnels photo-activables. Au moyen du composé photo-activable décrit dans ce document, on assure le greffage covalent sur la matière kératinique des actifs cosmétiques présents dans le milieu.

On connaît du document WO 2006/018729 des polymères polyamines portant des groupes diazirines photo-activables pouvant être photo-greffés sur la surface d'un substrat, en vue d'utilisations cosmétiques.

On connaît encore des documents EP 1 321 125, EP 1 458 335 et EP 1 458 336 des compositions cosmétiques, notamment capillaires, comprenant au moins un polymère à squelette non siliconé, comprenant des fonctions chimiques réactives non photo-activables, pouvant se greffer
5 chimiquement sur les cheveux de façon à former un gainage rigide, mou ou tackant sur les cheveux.

De la même manière on connaît du document FR 2 833 487 des compositions cosmétiques comprenant au moins deux polymères ayant des fonctions chimiques complémentaires non photo-activables, aptes à réagir
10 entre elles après application sur les cheveux pour former un gainage rémanent sur les cheveux.

Les polymères utilisés dans lesdites compositions sont des polymères très spécifiques, et les résultats obtenus ne donnent pas encore totalement satisfaction.

15 Il existe donc un besoin de disposer d'une composition cosmétique permettant de fixer des polymères en surface sur la matière kératinique, quelle que soit la nature de ces polymères, de manière simple, sûre et durable, sans dégrader la matière kératinique, cette fixation pouvant être localisée.

20 L'invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, a) un ou plusieurs composés photo-activables obtenus à partir de polymères polyamines contenant au moins deux motifs aminés -NH- et/ou -N- sur lesquels sont liés de manière covalente au moins deux groupes diazirines photo-
25 activables, et b) un ou plusieurs polymères non saccharidiques différents des composés a).

Le ou les polymères polyamines utilisables permettant l'obtention du ou des composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés, hyperbranchés ou dendrimériques.

30 Les polymères hyperbranchés sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale dépourvue de symétrie : les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du
35 polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre

d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent avoir : une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications; une couche de chaînes terminales.

Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB_x , A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés. Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation $DP = 1/b$, b étant le pourcentage de fonctionnalités, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A. La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères, le degré de polymérisation est inférieur à 100%. De façon habituelle, par les méthodes de synthèse connues, DP est compris entre 15 et 90%.

On peut également faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonctionnalité particulière en extrémité de chaînes.

Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

Les dendrimères sont des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie, et l'on dit que ce sont des polymères hyperbranchés « parfaits ».

En règle générale, les dendrimères comprennent un cœur, un nombre déterminé de générations de branches, ou fuseaux, et des groupes terminaux. Les générations de fuseaux sont constituées d'unités structurales, qui sont identiques pour une même génération de fuseaux et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de fuseaux différentes. Les générations de fuseaux s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la Nième génération sont les groupes fonctionnels terminaux des fuseaux de la Nième génération ou génération terminale.

La définition des dendrimères donnée ci-dessus inclut des molécules à ramifications symétriques. Elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les fuseaux sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une
5 génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ϵ de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.

Les polymères denses en étoiles, ou « dense star polymer », les polymères éclatés en étoile, ou « starburst polymer », les dendrimères en
10 baguette, ou « rod-shaped dendrimer », sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

Plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une
15 liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « dendrimères pontés », « agrégats de dendrimères » ou « bridged dendrimer ». De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

20 Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclue des ensembles monodisperses aussi bien que
25 polydisperses de dendrimères.

Le ou les polymères polyamines utilisables pour former le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi :

- les polyalkylèneimines, de préférence les poly(alkylène (C₂-C₅)
30 imines),
- 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 copolymères à base d'aminoalkyl (C₁-C₄) (méth)acrylate, de
35 préférence à base d'aminoéthyl(méth)acrylate,

- les polyallylamines,
- les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl(C₁-C₂₅)pipérazine, la 1,4-di(alkyl(C₁-C₂₅))pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl(C₂-C₂₅)))pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en C₁-C₂₅, ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi un alkylène dihalide en C₆-C₂₂, une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C₈-C₂₂,
- les polymères contenant dans leur structure au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique, l'expression au moins 2 unités inclut notamment au moins 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 unités,
- les polyamidoamines,
- les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.

15 Parmi les polyalkylèneimines utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines.

Les polyéthylèneimines (PEI) utilisables selon l'invention présentent généralement la formule suivante :



20 où n est le nombre moyen d'unités éthylèneimine, n étant compris entre 5 et 10 000.

Les homopolymères d'éthylèneimine peuvent être branchés.

On peut citer en particulier la PEI-7 (n=7), la PEI-15 (n=15), la PEI-30 (n=30), la PEI-45 (n=45), la PEI-275 (n=275), la PEI-700 (n=700), la PEI-1000 (n=1000), la PEI-1400 (n=1400), la PEI-1500 (n=1500), la PEI-1750 (n=1750), et la PEI-2500 (n=2500).

25 Les polyéthylèneimines sont notamment décrites dans les documents : « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY », 3ème édition, vol.20, 1982, p.214-216, et « Polyethyleneimine Prospective Application » H.N. Feigenbaum, Cosmetics & Toiletries, 108, 1993, p.73.

Les polymères polyamines utilisables pour former le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent être également choisis parmi 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 dipropylène tri-amine, la tripropylène tétramine, la di-hexa méthylène triamine, l' amino propyléthylène di-amine, la bis-aminopropyléthylène di-amine, ainsi que leurs mélanges, et à partir d'un acide aliphatique monocarboxylique.

Comme expliqué précédemment, le ou les polymères polyamines peuvent être également choisis parmi les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi a) la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl(C₁-C₂₅)pipérazine, la 1,4-di(alkyl(C₁-C₂₅))pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl(C₂-C₂₅)))pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en C₁-C₂₅, ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi b) un alkylène dihalide en C₆-C₂₂, une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C₈-C₂₂.

Avantageusement, le ou les constituants du groupe a) et le ou les constituants du groupe b) sont présents dans un rapport molaire compris entre 1:0,8 et 1:1,1.

Un polycondensat préféré est par exemple le polycondensat de pipérazine et d'imidazole avec l'épihalohydrine.

De tels polycondensats utilisables dans la composition selon l'invention sont notamment décrits dans le brevet US 6,025,322.

Le ou les polymères polyamines utilisables pour former le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent également être choisis parmi les polymères contenant dans leur structure au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique.

Le ou lesdits acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi l'ornithine, l'asparagine, la glutamine, la lysine et l'arginine.

Lesdits polymères polyamines contenant au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique utilisables dans la composition selon l'invention contiennent généralement 2 à 10000 unités d'acide aminé basique.

Le ou les polymères polyamines constituant le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent encore être choisis parmi les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.

5 Par dendrimères contenant des amines primaires en position terminale, on entend des composés polymères étant constitués d'un cœur et de génération d'unités de base, monomères ou fuseaux, sur lesquels un groupe terminal T porteur d'une fonction amine primaire a été greffé.

On peut citer par exemple les dendrimères polyamidoamines, tels que
10 ceux commercialisés sous la référence commerciale STARBURST® PAMAM par la société DENDRITECH (copolymères séquencés d'éthylène diamine et d'acrylate de méthyle), ou ceux commercialisés sous la référence commerciale ASTROMOLS® (DAB) par la société DSM.

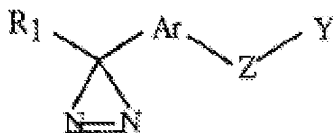
De préférence, les polyamines utilisées pour obtenir les composés
15 photo-activables de l'invention sont les polyéthylèneimines, les polylysines et les polyalkylamines.

De manière particulièrement préférée, le ou les polymères polyamines formant le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention sont choisis parmi : les polyéthylèneimines (PEI), les
20 polyallylamines et le poly L-lysine.

Comme expliqué précédemment, au moins deux groupes diazirines photo-activables sont liés de manière covalente sur ledit polymère polyamine.

Par groupes diazirines photo-activables, on entend des groupes
25 diazirines capables de générer des espèces réactives (carbènes, nitrènes, espèces radicalaires par exemple) par simple exposition à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 300 et 450 nm et de manière encore plus préférée 300 et 380 nm. Cette exposition peut être réalisée au moyen de simulateurs
30 solaires, de lampes UV ou par simple action du rayonnement solaire. Ces espèces réactives présentent la propriété de pouvoir s'insérer de façon non sélective dans de nombreuses liaisons chimiques telles que des liaisons C-H, N-H, O-H, C-C, C=C, S-H, S≡C, de la matière kératinique.

De préférence, les groupes diazirines liés de manière covalente sur le polymère polyamine sont obtenus par greffage sur le polymère polyamine d'une diazirine de formule :



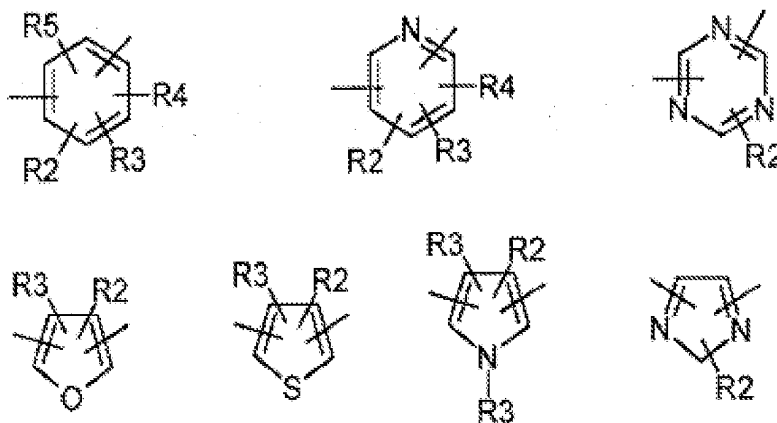
- 5 dans laquelle R_1 est choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkenyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR , $COOR'$, SO_3H , COR' , SH , SR' , OH , où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié,

10 Z est une liaison covalente simple ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C_1 - C_{100} , de préférence C_1 - C_{50} , cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

15 Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et hémi-acétals, les aminaux et hémi-aminaux, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures ($X=F$, Cl , I ou Br) de sulfonyle ; SO_2X , les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyliques activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, 25 acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes,

butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phényl glyoxals, les époxy,

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :

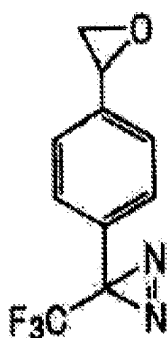


5

dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR , $COOR'$, SO_3H , COR' , SH , SR' , OH , où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié.

Une diazirine particulièrement préférée pour former des groupes diazirines sur le polymère polyamine est le 3-(4-Oxiranylphényl)-3-trifluorométhyl-3H-diazirine de formule suivante :

15

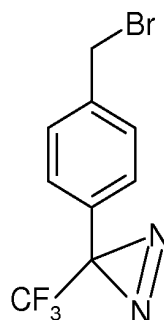


(2)

Un procédé de synthèse du composé (2) est décrit dans la demande WO 2006/019116.

Une autre diazirine particulièrement préférée pour former des groupes diazirines sur le polymère polyamine est le composé de formule suivante :

20



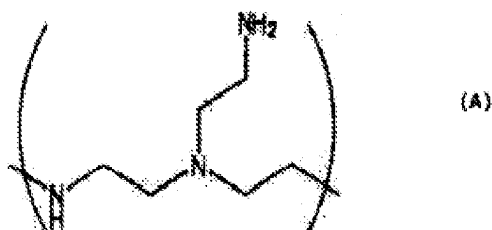
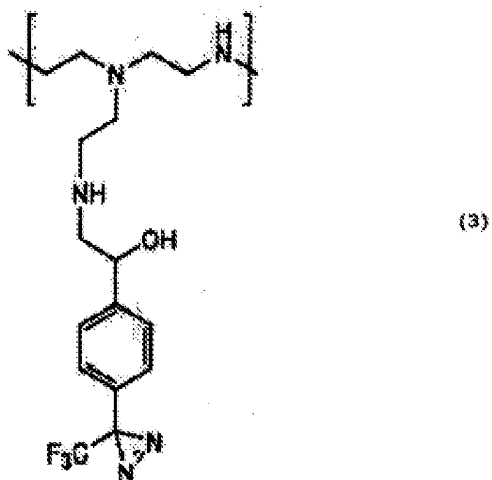
(5)

Le composé de formule (5) peut être obtenu par un procédé tel que celui décrit dans Nassal M., J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 7540-7545.

- 5 Un procédé de synthèse des polyamines portant des groupes diazirines obtenus à partir des composés (2) ou (5) est décrit dans la demande WO 2006/019116.

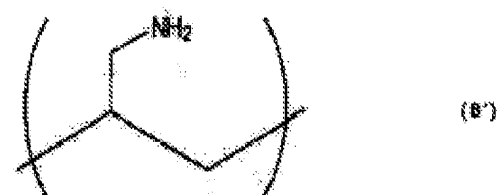
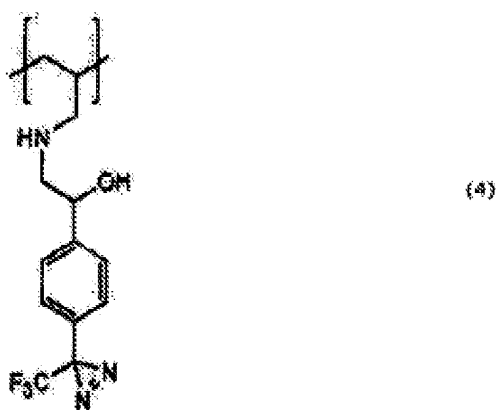
10 Les réactions chimiques qui sont mises en œuvre pour synthétiser le composé photo-activable présent dans la composition selon l'invention dépendent des groupements Y et des groupements complémentaires sur le polymère polyamine, toutes les réactions chimiques classiques pouvant être utilisées. De façon analogue, on peut prévoir de protéger les groupements que l'on ne souhaite pas voir réagir. Toutes les réactions classiques de protection et de dé-protection des fonctions réactives peuvent être utilisées.

- 15 Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (10) comprenant un motif de formule (3) et un motif de formule (A), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 100 000 :



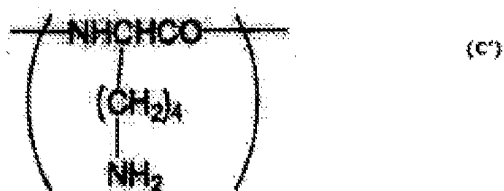
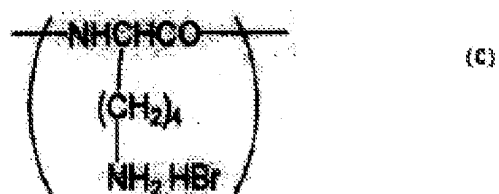
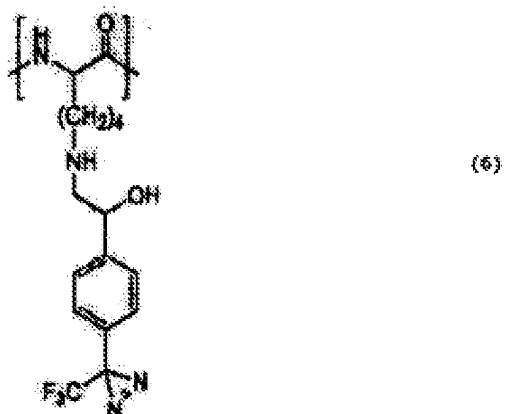
Généralement, le rapport molaire du motif de formule (3) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2.

Selon un second mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (11) comprenant un motif de formule (4), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2000 et 150 000 :



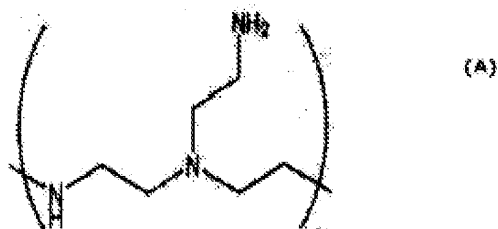
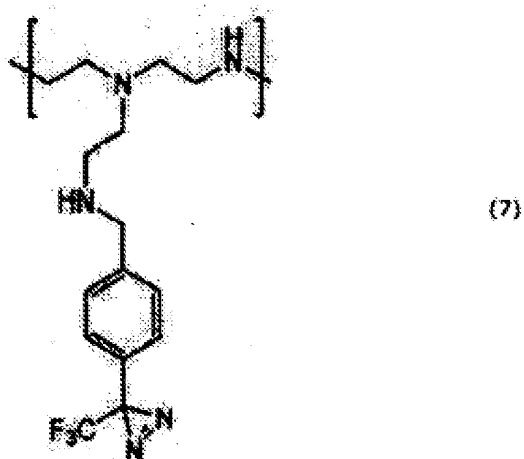
Généralement, le rapport molaire du motif de formule (4) et des motifs de formule (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2.

Selon un troisième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (12) comprenant un motif de formule (6), un motif de formule (C) et un motif de formule (C'), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 150 000 :



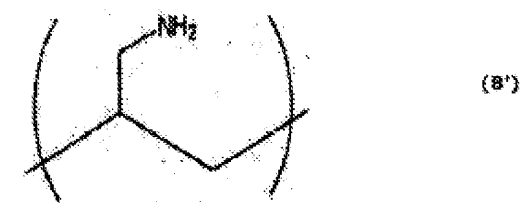
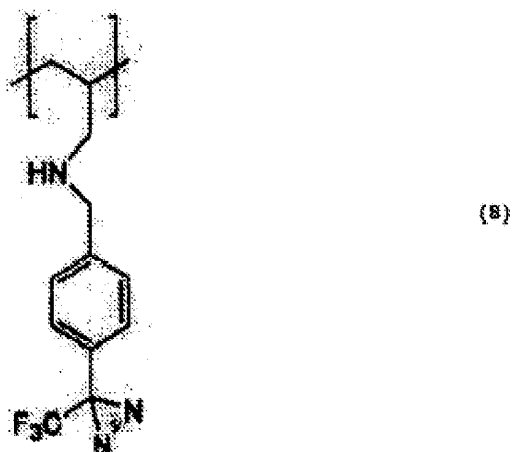
Généralement, le rapport molaire du motif de formule (6) et du motif de formule (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2.

Selon un quatrième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (13) comprenant un motif de formule (7) et un motif de formule (A), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 100 000 :



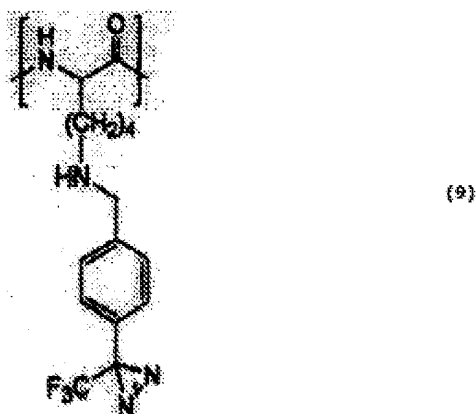
Généralement, le rapport molaire du motif de formule (7) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2.

Selon un cinquième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (14) comprenant un motif de formule (8), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 150 000 :

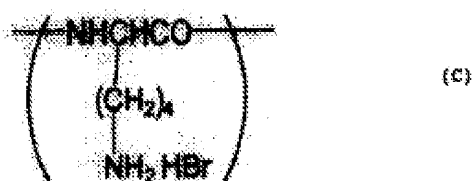


Généralement, le rapport molaire du motif de formule (8) et des motifs de formules (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2.

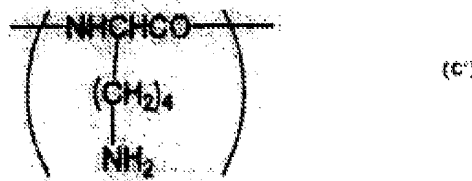
Selon un sixième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (15) comprenant un motif de formule (9), un motif de formule (C) et un motif de formule (C'), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 150 000 :



(9)



(C)



(C')

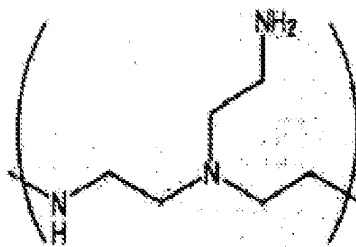
Généralement, le rapport molaire du motif de formule (9) et des motifs de formules (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2.

Généralement, le ou les composés photo-activables représentent entre 0,01 % et 90 % en poids du poids total de la composition.

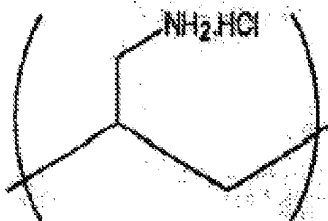
Les composés photo-activables (10), (11) et (12) peuvent être obtenus en faisant réagir le composé de formule (2) décrit précédemment avec une polyamine. Si la polyéthylène imine (PA) est utilisée, le composé photo-activable (10) est obtenu. Si le chlorhydrate de polyallylamine (PB) est utilisé, le composé photo-activable (11) est obtenu. Si le bromhydrate de poly L-lysine (PC) est utilisé, le composé photo-activable (12) est obtenu.

Le polyéthylène imine (PA), le chlorhydrate de polyallylamine (PB), et le bromhydrate de poly L-lysine (PC) sont des produits commerciaux disponibles dans le commerce. Ces produits possèdent au moins un des motifs répétés suivants.

Polyéthylène imine

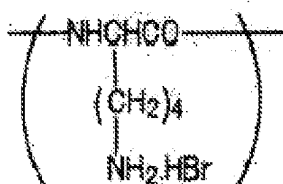


Chlorhydrate de polyallylamine



5

Bromhydrate de poly L-lysine



10 La réaction entre le composé de formule (2) et une polyamine peut être réalisée de la façon suivante. Généralement, les groupes époxy, sous chauffage, subissent une ouverture de cycle et génèrent des dérivés 2-amino hydroxylés par une réaction de substitution nucléophile due aux amines.

15 Les composés photo-activables (10), (11) et (12) sont produits en faisant réagir chaque polyamine (PA), (PB) et (PC) et le composé de formule (2) dans un solvant qui est un mélange 1:1 de diméthylformaldéhyde et d'eau toute la nuit à environ 50°C dans le noir. Dans le cas où les composés polyamines (PB) et (PC) sont utilisés, il est préférable d'effectuer la réaction en présence de bases de façon à neutraliser le chlorhydrate ou le

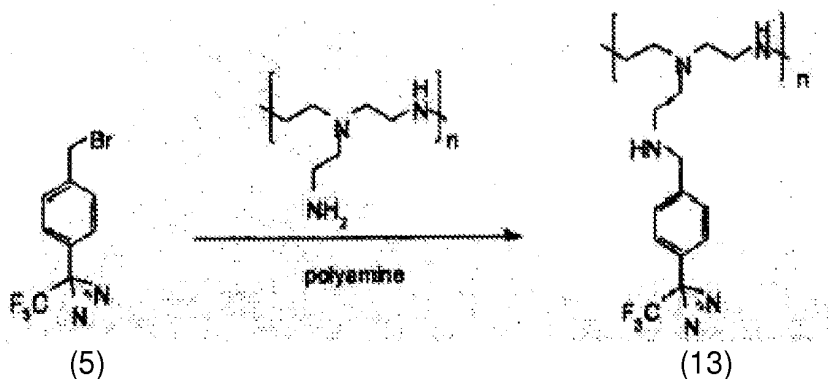
20 bromhydrate. Une fois que la réaction est finie, le composé photo-activable recherché peut être préparé en évacuant le solvant par distillation, en dissolvant le composé produit une fois de plus dans l'eau, et en séparant par chromatographie d'exclusion/diffusion. L'élution du composé photo-activable

peut être confirmée en mesurant l'absorption de la lumière à 254 nm et 360 nm.

Les composés photo-activables (13), (14) et (15) peuvent être obtenus en faisant réagir le composé de formule (5) avec une polyamine.

5 Généralement, les composés alkylés halogénés et les amines se lient facilement sous chauffage en présence de bases par une réaction de substitution nucléophile. Par exemple, le composé photo-activable (13) est produit en faisant réagir le composé de formule (5) avec la polyamine (PA) dans un solvant qui est un mélange 1:1 de diméthylformaldéhyde et d'eau
10 toute la nuit en présence de bases, à une température approximativement de 50°C dans le noir. La préparation peut être faite après avoir évacué le solvant par distillation, en dissolvant de nouveau ces composés dans l'eau, et en les séparant par chromatographie d'exclusion/diffusion. Les composés photo-activables (14) et (15) peuvent aussi être obtenus de façon similaire en
15 utilisant les polyamines (PB) ou (PC) à la place de la polyamine (PA).

Dans le schéma réactionnel décrit ci-dessous pour le composé photo-activable (13), un groupe phényle substitué est attaché à tous les groupes amino, mais en général dans les composés polyamines certains groupes amino de la polyamine (PA) existent en tant que groupes amino libres, c'est-à-dire en tant que groupes amino sans groupe phényle substitué attaché.
20



25 Les groupes diazirines du ou des composés photo-activables présents dans la composition selon l'invention permettent de greffer le ou lesdits composés photo-activables sur les matières kératiniques. Sous l'effet d'une irradiation à une longueur d'onde comprise entre 200 et 450 nm, ou sous l'effet d'une exposition à la lumière naturelle, les groupes diazirines réagissent avec les composés constituant les matières kératiniques.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, au moyen du ou des composés photo-activables présents dans la composition cosmétique selon l'invention, on assure le greffage covalent sur la matière kératinique du ou des polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines
5 présents dans la composition.

Le greffage du composé photo-activable sur le ou les polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines d'une part et sur la matière kératinique d'autre part peut se faire en une seule étape, mais il est aussi possible, si cette procédure est souhaitée, de greffer préalablement le
10 composé photo-activable sur le ou les polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines puis de greffer cette association sur les matières kératiniques ou encore de greffer le composé photo-activable sur les matières kératiniques puis de greffer cette association sur le ou les polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines.

15 Selon un second mode de réalisation de l'invention, les groupes diazirines du ou des composés photo-activables présents dans la composition selon l'invention se greffent à la fois sur le ou les polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines, et à la surface des cheveux.

20 Comme expliqué précédemment, la composition cosmétique selon l'invention comprend au moins un polymère non saccharidique différent des composés photo-activables de l'invention. Par polymère non saccharidique, on entend au sens de la présente invention tout polymère ne comprenant pas d'unité monosaccharidique. Ce polymère peut être un polymère siliconé ou non siliconé, tel que défini ci-dessous.
25

De préférence, ces polymères non saccharidiques différents des composés photo-activables de l'invention sont solubles dans le milieu.

Parmi les polymères non saccharidiques différents des composés photo-activables de l'invention, on peut citer les polymères conditionneurs
30 substantifs, les polymères fixants, les polymères épaississants et les polymères hydrophobes filmogènes.

Par polymère non siliconé, on entend au sens de la présente invention un polymère ne contenant pas d'enchaînement -Si-O-Si-. A titre de polymère non siliconé utilisable selon l'invention, on peut notamment citer ceux décrits
35 dans le document EP 1 647 260.

Ces polymères sont ceux utilisables en cosmétique, naturels ou synthétiques, et en particulier ceux obtenus par polymérisation radicalaire ou par polycondensation ou par ouverture de cycles. Ils peuvent être anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

5 Le polymère non siliconé présente une chaîne principale comprenant des atomes de carbone et d'hydrogène, pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, P et S, et pouvant comporter une ou plusieurs fonctions en bout de chaîne ou latérale.

10 Le polymère non siliconé comprend généralement au moins cinq motifs de répétition liés par des liaisons covalentes, différents ou non. Il peut être un homopolymère ou copolymère statistique, séquencé, blocs, ou alterné.

En tant que polymères naturels, on utilisera de préférence les protéines telles que l'albumine, l'ovalbumine, la kératine, le collagène.

15 Les polymères naturels peuvent être modifiés chimiquement, on pourra ainsi introduire dans la chaîne principale de ce polymère naturel au moins un groupe choisi parmi les hydroxyalkyle, carboxyalkyle, amino, thio, et les fonctions aldéhyde et époxy.

20 Le polymère non siliconé utilisé dans la présente invention peut être dendritique, linéaire, ramifié, séquencé, en forme de peigne ou d'étoile.

Par polymères dendritiques ou dendrimères, on entend les polymères tels que décrits par D.A. Tomalia et al, Angewandlte Chemie, Int. Engl. Ed., Vol. 29, n°2, p 138-175. Ces dendrimères sont des structures moléculaires construites autour d'un motif central généralement polyvalent. Autour de ce motif central, des motifs ramifiés d'allongement de chaîne sont enchaînés en couches concentriques et selon une structure parfaitement déterminées donnant ainsi naissance à des macromolécules symétriques, monodispersées ayant une structure chimique et stéréochimique bien définie.

30 Il pourra également s'agir de polymères dendritiques de type polymères hyperramifiés. Des exemples de polymères sont décrits dans les demandes de brevet WO 93 17 060 et WO 96 12754.

Il pourra également s'agir de dendrons tels que définis dans l'article de D.A. Tomalia.

Les polymères non saccharidiques différents des composés photo-activables de l'invention peuvent être hydrosolubles, hydrodispersibles ou liposolubles.

5 Par homopolymère ou copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible ou liposoluble, on entend un homopolymère ou copolymère qui, à la concentration de 0,1 % en poids en matière active, respectivement dans l'eau ou dans une huile telle que le myristate d'isopropyle ou l'huile de vaseline, à 25 °C, conduit spontanément ou après neutralisation à l'aide d'un
10 acide ou d'une base à une solution ou suspension macroscopiquement homogène, transparente ou translucide, c'est-à-dire présentant une transmittance à une longueur d'onde de 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur.

POLYMERES CONDITIONNEURS SUBSTANTIFS

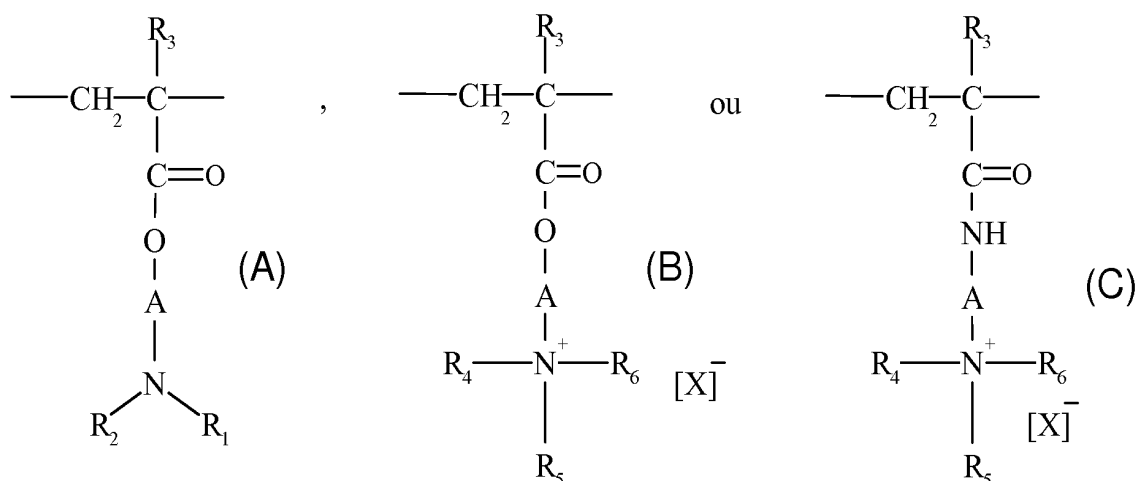
15

POLYMERES FIXANTS NON SILICONES

Les polymères fixants non siliconés convenant dans l'invention sont notamment choisis parmi les polymères fixants non siliconés cationiques, anioniques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges.

20 Les polymères fixants non siliconés cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500
25 et environ 5 000 000, et de préférence entre 1 000 et 3 000 000.

Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les polymères cationiques suivants :



(1) les homopolymères ou copolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques, à fonctions aminées, comportant au moins un des motifs de formules suivantes :

dans lesquelles :

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe CH₃ ;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe benzyle ;

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) contiennent en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des groupes alkyle inférieur (C₁₋₄), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou de leurs esters, de vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

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

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylamino-éthyle quaternisés au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de

diméthyle, tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC[®] par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT[®] P 100 par la société CIBA GEIGY,

- les copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthyl-ammonium, tels que celui vendu sous la dénomination RETEN[®] par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT[®]" par la société ISP comme, par exemple, "GAFQUAT[®] 734" ou "GAFQUAT[®] 755", ou bien les produits dénommés "COPOLYMER[®] 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français Nos 2 077 143 et 2 393 573,

- les polymères à chaîne grasse et à motif vinylpyrrolidone, tels que les produits vendus sous la dénomination Stylèze[®] W20 et Stylèze[®] W10 par la société ISP,

- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit commercialisé sous la dénomination GAFFIX[®] VC 713 par la société ISP, et

- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthyl-amino-propyle quaternisé tels que notamment le produit commercialisé sous la dénomination "GAFQUAT[®] HS 100" par la société ISP ;

- (2) les polysaccharides cationiques, de préférence à ammonium quaternaire, tels que ceux décrits dans les brevets américains 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR[®] C13 S, JAGUAR[®] C 15, JAGUAR[®] C 17 par la société MEYHALL ;

- (3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

- (4) les chitosanes ou leurs sels ; les sels utilisables sont en particulier l'acétate, le lactate, le glutamate, le gluconate ou le pyrrolidone-carboxylate de chitosane.

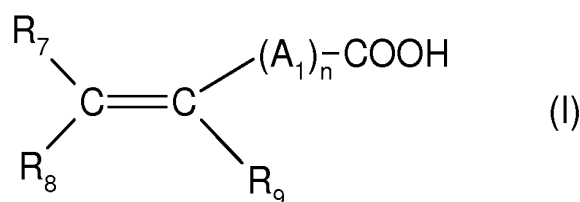
Parmi ces composés, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90,5 % en poids vendu sous la dénomination KYTAN BRUT STANDARD® par la société ABER TECHNOLOGIES, le pyrrolidone-carboxylate de chitosane commercialisé sous la dénomination KYTAMER®
 5 PC par la société AMERCHOL.

(5) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble comportant un ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les
 10 hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl-celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "CELQUAT® L
 15 200" et "CELQUAT® H 100" par la Société National Starch.

Les polymères fixants non siliconés anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 500 et 5 000 000.

20 Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono- ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



25 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A₁ désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R₇ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou
 30 benzyle, R₈ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R₉ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle.

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

Les polymères fixants non siliconés anioniques à groupements
5 carboxyliques préférés selon l'invention sont :

A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL[®] E ou K par la société ALLIED COLLOID, et ULTRAHOLD[®] par la société BASF, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus
10 sous la forme de leurs sels de sodium sous les dénominations RETEN[®] 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters
15 vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français n° 1 222 944 et la demande allemande n° 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide
20 éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois n°s 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER[®] par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₄ et les terpolymères de vinylpyrrolidone,
25 d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀, par exemple, de lauryle, tels que celui commercialisé par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE[®] LM et les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de tertiobutyle tels que le produit commercialisé sous la dénomination LUVIMER[®] 100 P par la société BASF.

30 On peut aussi citer les copolymères acide méthacrylique/acide acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle en dispersion aqueuse, commercialisé sous la dénomination AMERHOLD[®] DR 25 par la société AMERCHOL.

35 C) Les copolymères d'acide crotonique, tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et

éventuellement d'autres monomères tels que les esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, comme ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant
5 éventuellement être greffés ou réticulés, ou encore un autre monomère ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α - ou β -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français n^{os} 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 et 2 439 798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30,
10 26-13-14 et 28-13-10 commercialisées par la société National Starch.

D) Les copolymères d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C₄-C₈ choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère
15 choisi parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US n^{os} 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet
20 GB n° 839 805. Des produits commerciaux sont notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ[®] AN ou ES par la société ISP.

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs motifs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis
25 parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, α -oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne,

les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

30 Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français n^{os} 2 350 384 et 2 357 241 de la demanderesse.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les homopolymères et copolymères comprenant des groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique,
35 styrène-sulfonique, naphthalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000, ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

- les sels de l'acide polystyrène-sulfonique tels que les sels de sodium vendus par exemple sous les dénominations Flexan[®] 500 et Flexan[®] 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2 198 719.

- les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane-sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA[®] POLYMER HSP 1180 par Henkel.

Comme autre polymère fixant non siliconé anionique utilisable selon l'invention, on peut citer le polymère anionique séquencé branché vendu sous la dénomination FIXATE[®] G100 par la société NOVEON.

Selon l'invention, les polymères fixants non siliconés anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus notamment sous la dénomination ULTRAHOLD[®] STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle vendus notamment sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifié vendus, par exemple, sous la dénomination GANTREZ[®] par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT[®] L par la société ROHM PHARMA, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER[®] MAEX ou MAE par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique vendus notamment sous la dénomination LUVISET[®] CA 66 par la société

BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés par du polyéthylèneglycol vendus sous la dénomination ARISTOFLEX[®] A par la société BASF, le polymère vendu sous la dénomination FIXATE[®] G100 par la société NOVEON.

5 Parmi les polymères fixants non siliconés anioniques cités ci-dessus, on préfère plus particulièrement utiliser dans le cadre de la présente invention les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifiés vendus sous la dénomination GANTREZ[®] ES 425 par la société ISP, les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutyl-
10 acrylamide vendus sous la dénomination ULTRAHOLD[®] STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT[®] L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de
15 vinyle/ néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER[®] MAEX OU MAE par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone/acide
20 acrylique/méthacrylate de lauryle vendus sous la dénomination ACRYLIDONE[®] LM par la société ISP, le polymère vendu sous la dénomination FIXATE[®] G100 par la société NOVEON.

Les polymères fixants non siliconés amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne
25 polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes ;

30 B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif
35 éthylène- α , β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été

amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères fixants non siliconés amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi
5 les polymères suivants :

(1) les copolymères à motifs vinyliques acides et à motifs vinyliques basiques, tels que ceux résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide
10 maléïque, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique, tel que plus particulièrement les méthacrylate et acrylate de dialkylaminoalkyle, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

15 (2) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par un groupe alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

20 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus
25 particulièrement préférés selon l'invention sont les composés dont les groupes alkyle comportent de 2 à 12 atomes de carbone, et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertiooctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

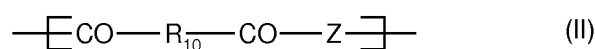
30 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination
 5 CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/ butylaminoethyl methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH.

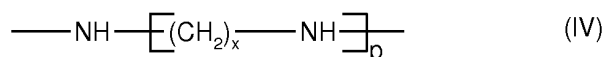
(3) les polyaminoamides réticulés et acylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :

10



dans laquelle R₁₀ représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome
 15 de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis-primaire ou bis-secondaire, et Z désigne un groupe dérivant d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire et de préférence représente :

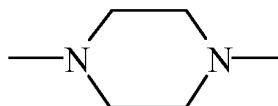
a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe
 20



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine ;

25 b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe (IV) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylène-diamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine :



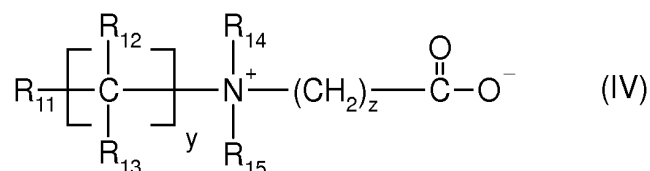
30 c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamides étant réticulés par réaction d'addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi

parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis-insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide, et acylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sultone ou de leurs sels.

5 Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

10 Les alcane-sultones utilisées dans l'acylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone, les sels des agents d'acylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

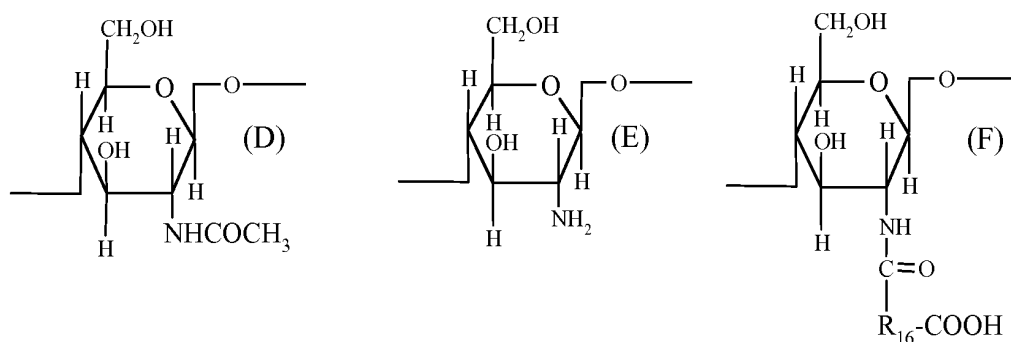


15 dans laquelle R_{11} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{12} et R_{13} représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle, R_{14} et R_{15} 20 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{14} et R_{15} ne dépasse pas 10.

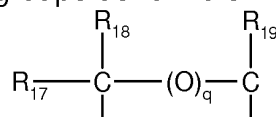
Les polymères comprenant de tels motifs peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle ou des 25 acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle, tels que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER® Z301 par la 30 société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



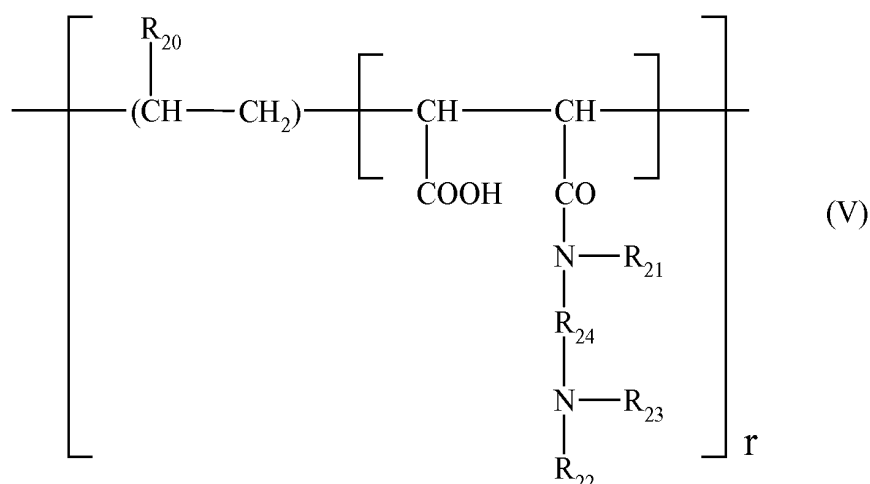
le motif (D) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (E) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (F) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (F), R_{16} représente un groupe de formule :



dans laquelle si $q=0$, R_{17} , R_{18} et R_{19} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes R_{17} , R_{18} et R_{19} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q=1$, R_{17} , R_{18} et R_{19} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères répondant à la formule générale (V) sont, par exemple, décrits dans le brevet français 1 400 366 :

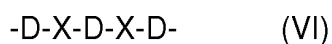


dans laquelle R_{20} représente un atome d'hydrogène, un groupe CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{21} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{22} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_6$ tel que méthyle, éthyle, R_{23} désigne un groupe alkyle inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_6$ tel que méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule : $-\text{R}_{24}\text{-N}(\text{R}_{22})_2$, R_{24} représentant un groupement $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$, R_{22} ayant les significations mentionnées ci-dessus.

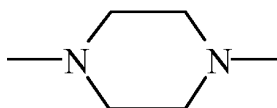
- 10 (7) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-chitosane, vendu sous la dénomination "EVALSAN[®]" par la société JAN DEKKER.

(8) Les polymères amphotères du type -D-X-D-X choisis parmi :

- 15 a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un groupe



20

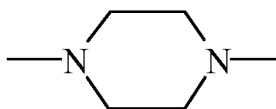
et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non

substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule :



où D désigne un groupe



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E' ; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther/anhydride maléique modifiés partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec un N,N-dialkylaminoalcool. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Parmi les polymères fixants non siliconés amphotères décrits ci-dessus, les plus particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/ acrylates/butylamino-ethylmethacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER[®], AMPHOMER[®] LV 71 ou LOVOCRYL[®] 47 par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (4) tels que les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-

carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle vendu par exemple sous la dénomination DIAFORMER[®] Z301 par la société SANDOZ.

Les polymères fixants non siliconés non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis, par exemple, parmi :

- 5 - les polyalkyloxazolines ;
- les homopolymères d'acétate de vinyle ;
- les copolymères d'acétate de vinyle tels que, par exemple, les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ou les copolymères d'acétate de vinyle et
- 10 d'ester maléïque, par exemple, de maléate de dibutyle ;
- les homopolymères et copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle tels que les produits proposés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL[®] AC-261 K et EUDRAGIT[®] NE 30 D, par la société
- 15 BASF sous la dénomination 8845, par la société HOECHST sous la dénomination APPRETAN[®] N9212 ;
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisis, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ; on peut citer les produits proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM
- 20 & HAAS ;
- les homopolymères de styrène ;
- les copolymères de styrène comme, par exemple, les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle tels que les produits MOWILITH[®] LDM 6911, MOWILITH[®] DM 611 et MOWILITH[®] LDM 6070 proposés par la
- 25 société HOECHST, les produits RHODOPAS[®] SD 215 et RHODOPAS[®] DS 910 proposés par la société RHONE POULENC ; les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle ; les copolymères de styrène et de butadiène ; ou les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine ;
- 30 - les polyamides ;
- les homopolymères de vinyl lactame différents des homopolymères de vinylpyrrolidone, tels que le polyvinylcaprolactame commercialisé sous la dénomination Luviskol[®] PLUS par la société BASF ; et
- les copolymères de vinyl lactame tels qu'un copolymère
- 35 poly(vinylpyrrolidone/vinyl lactame) vendu sous le nom commercial Luvitec[®]

VPC 55K65W par la société BASF, les copolymères poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle) comme ceux commercialisés sous la dénomination PVPVA[®] S630L par la société ISP, Luviskol[®] VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 et VA 28 par la société BASF ; et les terpolymères
5 poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle/propionate de vinyle) comme, par exemple, celui commercialisé sous la dénomination Luviskol[®] VAP 343 par la société BASF.

Les groupes alkyle des polymères non ioniques mentionnés ci-dessus ont, de préférence, de 1 à 6 atomes de carbone.

10 On peut également utiliser comme polymères fixants non siliconés, des polyuréthanes fonctionnalisés ou non, cationiques, non-ioniques, anioniques ou amphotères, ou leurs mélanges.

Les polyuréthanes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les demandes EP 0 751 162, EP 0 637 600,
15 EP 0 648 485 et FR 2 743 297 dont la demanderesse est titulaire, ainsi que dans les demandes EP 0 656 021 et WO 94/03510 de la société BASF, et EP 0 619 111 de la société National Starch.

Comme polyuréthanes convenant particulièrement bien dans la présente invention, on peut citer le produit commercialisé sous la
20 dénomination LUVISET PUR[®] par la société BASF.

POLYMERES EPAISSISSANTS

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

De préférence, ces polymères augmentent par leur présence la
30 viscosité des compositions dans lesquelles ils sont introduits d'au moins 50 cps, de préférence 200 cps, à 25°C, et à un taux de cisaillement de 1s^{-1} .

Les polymères épaississants peuvent être des polymères ioniques ou non, associatifs ou non.

En ce qui concerne les polymères épaississants non associatifs, il est
35 tout d'abord rappelé qu'au sens de la présente invention, les polymères

épaississants non associatifs sont des polymères épaississants ne contenant pas de chaîne grasse en C₁₀-C₃₀.

Parmi les polymères épaississants non associatifs présents, on peut citer les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliques réticulés, homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, les gommes de guar non ioniques, les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, les gommes issues d'exudats végétaux, les celluloses en particulier les hydroxypropyl- ou carboxyméthyl-celluloses ; les pectines et les alginates, seuls ou en mélanges.

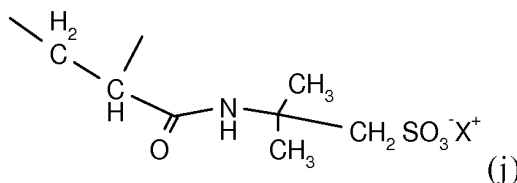
Une première famille de polymères épaississants non associatifs convenable est représentée par les homopolymères d'acide acrylique réticulés.

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

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

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

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



dans laquelle X⁺ désigne un cation ou un mélange de cations, ou un proton.

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

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

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

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

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

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

A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP[®] PAS 5193 par la société

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

La composition peut aussi comprendre des homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le
10 chlorure de méthyle et d'acrylamide.

Parmi les homopolymères de ce type, on peut citer les produits vendus sous les noms SALCARE® SC95 et SALCARE® SC96 par la société CIBA. Parmi les copolymères de cette famille, on peut citer le produit SALCARE® SC92 vendu par CIBA ou le produit MICROSAP® PAS 5194
15 vendu par HOECHST. Ces polymères sont notamment décrits et préparés dans le document EP 395282 auquel on pourra se référer.

A titre de polymères épaississants non associatifs, on peut citer des gommes de guar non ioniques, comme par exemple les gommes de guar non ioniques non modifiées vendues sous la dénomination VIDOGLUM® GH
20 175 par la société UNIPECTINE et sous la dénomination JAGUAR® C par la société MEYHALL.

Les gommes de guar non ioniques utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C₁-C₆. Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les
25 groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

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

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

De telles gommes de guar non ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR® HP8, JAGUAR® HP60 et JAGUAR® HP120, JAGUAR® DC 293 et JAGUAR® HP 105 par la société MEYHALL ou
5 sous la dénomination GALACTASOL® 4H4FD2 par la société AQUALON.

A titre de polymères épaississants non associatifs convenables, on peut aussi mentionner les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane.

Conviennent aussi les gommes issues d'exudats végétaux, telles que
10 les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthé ; les celluloses, en particulier les hydroxypropyl- ou carboxyméthyl-celluloses ; les pectines et les alginates.

Ces polymères sont bien connus de l'homme de l'art et sont notamment décrits dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé
15 "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Parmi les agents épaississants, on préfère plus particulièrement utiliser les systèmes épaississants à base de polymères associatifs bien connus de l'homme de l'art et notamment de nature non ionique, anionique,
20 cationique ou amphotère.

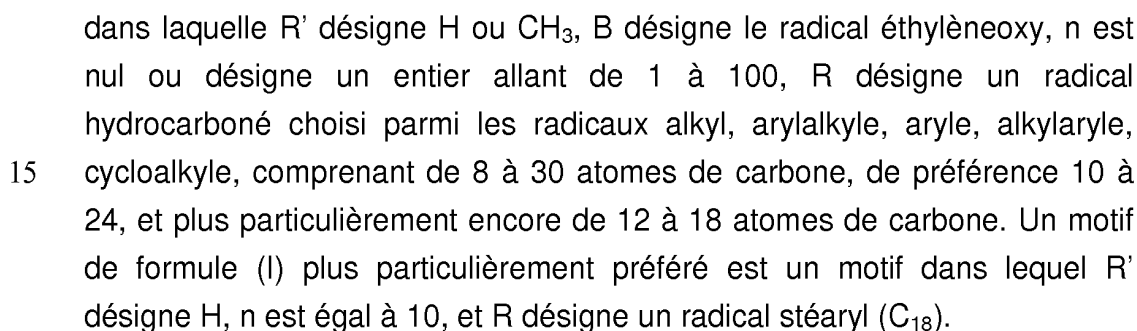
Il est rappelé que les polymères associatifs sont des polymères hydrophiles capables, dans un milieu aqueux, de s'associer réversiblement entre eux ou avec d'autres molécules.

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

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

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

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



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

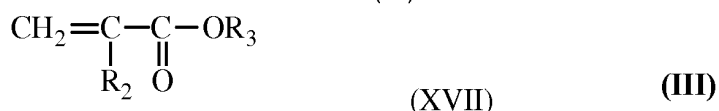
30 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères
réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10
OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la
société CIBA sous les dénominations SALCARE[®] SC80 et SALCARE[®] SC90
qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide
35 méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

-(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé.

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



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



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

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

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

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

30 essentiellement de l'acide acrylique, un ester de formule (III) décrite ci-dessus et dans laquelle R₂ désigne H ou CH₃, R₃ désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et

(iii) un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

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

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH
15 sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1®, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX®.

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

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

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

30 - (IV) les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique,

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

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

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

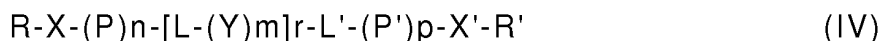
10 - (V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

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

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

Parmi les polymères associatifs de type cationique, on peut citer :

20 - (I) les polyuréthanes associatifs cationiques dont la famille a été décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français N°0009609 ; elle peut être représentée par la formule générale (IV) suivante :



25 dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

30 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L'' ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

35 Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25 ;

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

Dans un mode de réalisation préféré de ces polyuréthanes, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (IV) décrite ci-dessus et dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X, X' représentent chacun un groupe L'',

n et p valent entre 1 et 1000 et

L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (IV) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent 0, et L, L', L'', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,

n et p valent zéro, et

L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

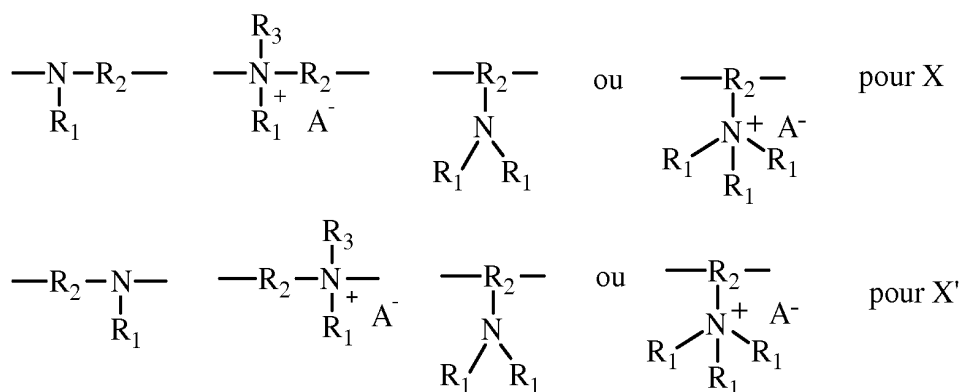
La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1 000 et 400 000 et idéalement entre 1 000 et 300 000.

Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.

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

Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :



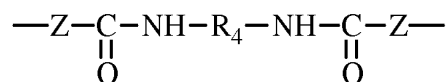
dans lesquelles :

R₂ représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

R_1 et R_3 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

5 A^- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :

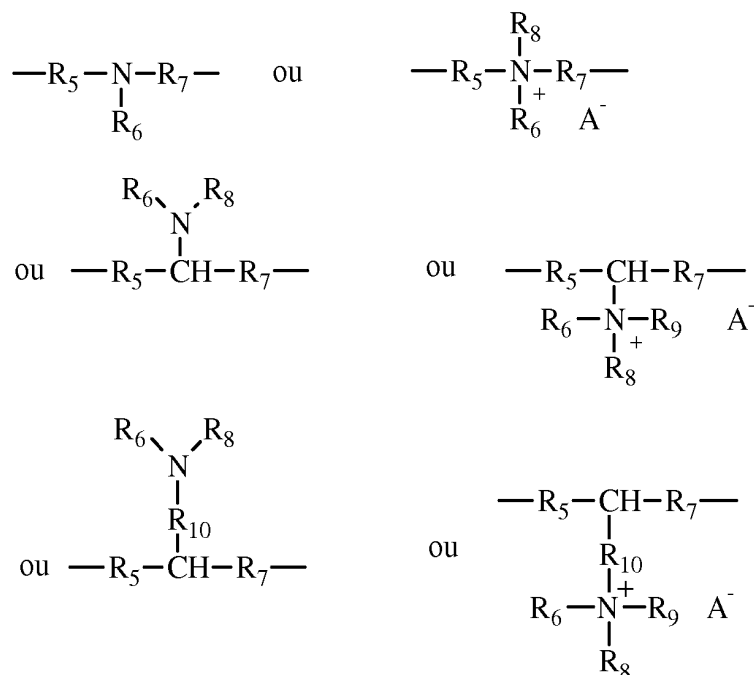


dans laquelle :

10 Z représente ---O--- , ---S--- ou ---NH--- ; et

R_4 représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

15 Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

R_5 et R_7 ont les mêmes significations que R_2 défini précédemment;

20 R_6 , R_8 et R_9 ont les mêmes significations que R_1 et R_3 définis précédemment ;

R_{10} représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P,

et A^- est un contre-ion physiologiquement acceptable.

5 En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

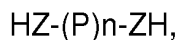
Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (IV) utilisables selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des polythiourées. Le terme "polyuréthanes" utilisable selon la présente invention englobe ces trois types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (IV) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :



ou



dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

10 Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (IV) est un diisocyanate correspondant à la formule :



dans laquelle R_4 est défini plus haut.

15 A titre d'exemple, on peut citer le méthylène-diphényl-diisocyanate, le méthylène-cyclohexane-diisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluène-diisocyanate, le naphthalène-diisocyanate, le butane-diisocyanate, l'hexane-diisocyanate.

20 Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (IV) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (IV).

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

25 A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné alpha-hydroxyle.

30 Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (IV) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou $\text{R}'\text{Q}$, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir
5 un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères,
10 l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de
15 propylène).

Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (IV) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

20 Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

- (II) les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques.

25 Les dérivés de cellulose quaternisée sont en particulier :

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,

30 - les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses
35 quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de

carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C_8 - C_{30} , les produits QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alkyle en C_{12}) et QUATRISOFT LM-X 529-8® (alkyle en C_{18}) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alkyle en C_{12}) et CRODACEL QS® (alkyle en C_{18}) commercialisés par la société CRODA.

10 -(III) le ou les polymères cationiques obtenus par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs monomères vinyliques substitués par un ou plusieurs groupes amino, un ou plusieurs monomères vinyliques non ioniques hydrophobes, et un ou plusieurs monomères vinyliques associatifs.

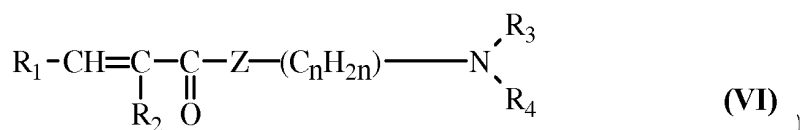
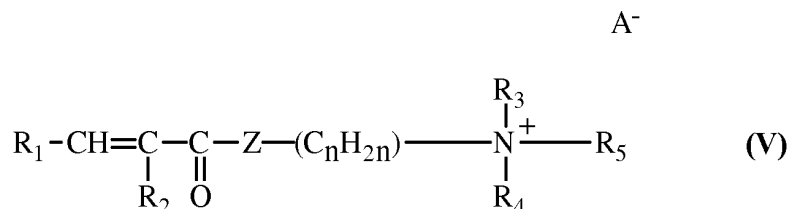
15 En particulier, parmi ces polymères cationiques, on peut notamment citer le composé commercialisé par la société NOVEON sous la dénomination CARBOPOL®-AQUA CC et qui correspond à la dénomination INCI POLYACRYLATE-1 CROSSPOLYMER.

20 Le POLYACRYLATE-1 CROSSPOLYMER est le produit de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- un méthacrylate de di(alkyl en C_1 - C_4) amino(alkyle en C_1 - C_6),
- un ou plusieurs esters d'alkyle en C_1 - C_{30} et de l'acide (méth)acrylique,
- un méthacrylate d'alkyle en C_{10} - C_{30} polyéthoxylé (20-25 moles de motif oxyde d'éthylène),
- un allyl éther de polyéthylèneglycol/polypropylèneglycol 30/5,
- un méthacrylate d'hydroxy(alkyle en C_2 - C_6), et
- un diméthacrylate d'éthylèneglycol.

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

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



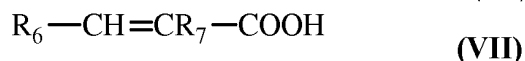
5

dans lesquelles, R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

10 Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,
n est un nombre entier de 2 à 5,

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

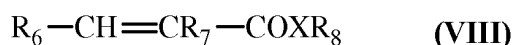
2) au moins un monomère de formule (VII)



15

dans laquelle, R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; et

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



20

dans laquelle R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et R_8 désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

l'un au moins des monomères de formule (V), (VI) ou (VII) comportant
25 au moins une chaîne grasse.

Les monomères de formule (V) et (VI) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
- le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,
- le diméthylaminopropylméthacrylamide, le

5 diméthylaminopropylacrylamide,

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

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

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

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

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

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

Les polymères associatifs amphotères selon l'invention comprennent de préférence de 1 à 10 % moles du monomère comportant une chaîne grasse (monomère de formule (V), (VI) ou (VIII), et de préférence de 1,5 à
25 6% moles.

Les poids moléculaires moyens en poids des polymères associatifs amphotères selon l'invention peuvent varier de 500 à 50 000 000 et sont de préférence compris entre 10 000 et 5 000 000.

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

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

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

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

- (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements
10 comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alkyles en C₁₆) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100® vendu par la société BEROL NOBEL,

15 - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500® (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

- (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant
20 au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22® (chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18® (chaîne alkyle en C₁₄) et RE205-1® (chaîne alkyle en C₂₀) vendus par la société RHONE POULENC.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

25 De tels polyéther polyuréthanes sont vendus notamment par la société ROHM & HAAS sous les appellations Aculyn 46® et Aculyn 44® [l'ACULYN 46® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%)
30 et d'eau (81%); l'ACULYN 44® est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

35 De préférence, les polymères épaississants selon l'invention sont choisis parmi les gommes de guar non ioniques et les polymères associatifs.

Parmi les polymères associatifs, les composés de la famille (II) sont préférés et particulier les terpolymères acide acrylique/méthacrylate de lauryle / vinylpyrrolidone.

5 POLYMERES HYDROPHOBES FILMOGENES

Le polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères filmogènes décrits dans la demande WO 04/028487 dont le contenu est incorporé dans la présente demande par référence.

Le polymère filmogène hydrophobe peut être notamment choisi
10 parmi :

a) Les homopolymères et les copolymères des oléfines ; des cyclooléfinés ; du butadiène ; de l'isoprène ; du styrène ; des éthers, des esters ou amides vinyliques ; des esters ou amides de l'acide (méth)acrylique contenant un groupement alkyle en C₁-C₂₀, linéaire, ramifié
15 ou cyclique, un groupement aryle en C₆-C₁₀ ou un groupement hydroxyalkyle en C₂-C₆.

De tels homopolymères et copolymères peuvent être obtenus à partir de monomères choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'iso-nonyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle,
20 le (méth)-acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle, le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de benzyle
25 ou de phényle. ou des mélanges de ceux-ci. Comme amides des monomères acides, on peut citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyle en C₂-C₁₂ tels que le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-octyl acrylamide ; les N- dialkyl (C₁-C₄) (méth)acrylamides, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle. Les polymères
30 ci-dessus peuvent également contenir à titre de monomères de faibles quantités d'un acide carboxylique ou sulfonique insaturés tels que les acides acryliques, méthacryliques, AMPS, à condition que le caractère global du polymère demeure hydrophobe.

Comme autres monomères vinyliques utilisables, on peut encore
35 citer :

- la N-vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, les vinyl N-alkyl(C₁-C₆) pyrroles, les vinyl-oxazoles, les vinyl-thiazoles, les vinylpyrimidines, les vinylimidazoles,

- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, les butènes, l'isoprène,
5 les butadiènes.

Le polymère vinylique peut être réticulé à l'aide d'un ou plusieurs monomères difonctionnels, notamment comprenant au moins deux insaturations éthyléniques, tel que le diméthacrylate d'éthylène glycol ou le phtalate de diallyle.

10 On citera, par exemple, le copolymère d'acrylate d'alkyle/acrylate de cycloalkyle commercialisé par PHOENIX CHEM. sous la dénomination GIOVAREZ® AC-5099 ML, le copolymère acrylates/C₁₂₋₂₂ alkyl methacrylate commercialisé par ROHM AND HAAS sous la dénomination SOLTEX® OPT et les copolymères de vinylpyrrolidone, tels que les copolymères d'un alkène
15 en C₂ à C₃₀, tel qu'en C₃ à C₂₂, et des associations de ceux-ci, peuvent être utilisés. Comme exemples de copolymères de VP pouvant être utilisés dans l'invention, on peut aussiciter le copolymère de VP/laurate de vinyle, de VP/stéarate de vinyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, de VP/hexadécène commercialisé par ISP sous la dénomination Ganex® V216,
20 de VP/eicosène commercialisé par ISP sous la dénomination Ganex® V220, de VP/triacontène ou de VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle. On peut également citer les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl-methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER®
25 ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH ainsi que les copolymères dont la dénomination CTFA est Acrylates/octylacrylamide copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination DERMACRYL® LT ou DERMACRYL® 79 par la société NATIONAL STARCH.

30 Comme polymères particuliers, on peut citer :

i) les polymères portant des groupements fluorés appartenant à l'une des classes décrites dans le texte ci-dessus, en particulier les Fomblin® décrits dans le brevet US 5 948 393, les copolymères de (méth)acrylate d'alkyle/(méth)acrylate de perfluoroalkyle décrits dans les
35 brevets EP 0 815 836 et US 5 849 318.

ii) les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, de préférence conjuguées (ou diènes). Comme polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la
5 copolymérisation d'un monomère éthylénique, on peut utiliser des copolymères vinyliques, acryliques ou méthacryliques.

Dans un mode de réalisation, le polymère filmogène est un copolymère bloc comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène (par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le
10 chlorométhylstyrène). Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut être un copolymère dibloc ou tribloc, voire un copolymère multibloc, en étoile ou radial. Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut comprendre en outre, par exemple, un bloc alkylstyrène (AS), un bloc éthylène/butylène (EB) un bloc éthylène/ propylène (EP), un bloc butadiène
15 (B), un bloc isoprène (I), un bloc acrylate (A), un bloc méthacrylate (MA) ou une association de ces blocs. Le copolymère comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène peut être un copolymère dibloc ou tribloc, et en particulier du type polystyrène/polyisoprène ou polystyrène/polybutadiène, tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous
20 la dénomination « Luvitol® HSB » par BASF et ceux du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) ou de manière alternative du type polystyrène/copoly(éthylène/butylène), tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la marque de fabrique « Kraton® » par Shell Chemical Co. ou Gelled Permethyl 99A® par Penreco, peuvent être utilisés.

On peut citer par exemple le Kraton® G1650 (SEBS), le Kraton® G1651 (SEBS), le Kraton® G1652 (SEBS), le Kraton® G1657X (SEBS), le Kraton® G1701X (SEP), le Kraton® G1702X (SEP), le Kraton® G1726X (SEB), le Kraton® D-1101 (SBS), le Kraton® D-1102 (SBS), le Kraton® D-1107 (SIS), le Gelled Permethyl 99A-750®, le Gelled Permethyl 99A-753-
30 58® (mélange de polymère bloc en étoile et de polymère tribloc), le Gelled Permethyl 99A-753-59® (mélange de polymère bloc en étoile et de polymère tribloc), le Versagel® MD 970 et le Versagel® MD 960 de chez Penreco (mélange de polymère en étoile et de polymère tribloc dans l'isododécane).

Des copolymères de styrène-méthacrylate peuvent également être
35 utilisés tels que les polymères commercialisés sous les références OS 129880,

OS 129881 et OS 84383 de chez Lubrizol (copolymère de styrène-méthacrylate).

Dans un mode de réalisation, le polymère filmogène est choisi parmi les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui choisi parmi les esters vinyliques (différent de l'ester vinylique déjà présent), les α -oléfines (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), les alkylvinyléthers (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou les esters allyliques ou méthallyliques (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être partiellement réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

iii) les polyalcènes, les copolymères d'alcènes en C_2 - C_{20} , en particulier le polybutène.

iv) Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, pouvant être choisis parmi la résine de shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals. les polysaccharides comprenant des chaînes latérales alkyl (éther ou ester), en particulier les alkylcelluloses ayant un radical alkyle en C₁ à C₈ saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, tel que l'éthylcellulose et la propylcellulose.

Le polymère filmogène d'origine naturelle peut être choisi en particulier parmi les polymères cellulosiques tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose. On peut citer par exemple l'éthyl cellulose commercialisée par Aqualon sous la référence Aqualon Ethylcellulose N200, l'acéto-butyrate cellulose commercialisée par Eastman Chemical sous la référence CAB-381-0.5, les acéto-propionate de cellulose commercialisée par Eastman Chemical sous les références CAP-482-20 et CAP-504-0.2.

v) les polycondensats.

Parmi les polycondensats, on peut citer les polyuréthanes non ioniques, les polyuréthane-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et des mélanges de ceux-ci.

Les polyuréthanes peuvent être par exemple un copolymère de polyuréthane aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, de polyurée/polyuréthane.

Les polyuréthanes tels que définis dans l'invention peuvent également être obtenus à partir de polyesters ramifiés ou non ramifiés ou à partir d'alkydes comprenant des hydrogènes mobiles qui sont modifiés au moyen d'une polyaddition avec un diisocyanate et un composé co-réactif bifonctionnel organique (par exemple dihydro, diamino ou hydroxy-amino).

On peut également citer les polyesters, les polyesteramides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines d'époxyester.

Les polyesters peuvent être obtenus de manière connue au moyen de la polycondensation de diacides aliphatiques ou aromatiques avec des diols aliphatiques ou aromatiques ou avec des polyols. L'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique ou l'acide sébacique peuvent être utilisés comme diacides aliphatiques. L'acide

téréphtalique ou l'acide isophtalique, voire un dérivé tel que l'anhydride phtalique, peuvent être utilisés comme diacides aromatiques. L'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentyl glycol, le cyclohexanediméthanol et le 4,4-N-(1-méthylpropylidène)bisphénol, peuvent
5 être utilisés comme diols aliphatiques.

Les polyesteramides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, au moyen de la polycondensation de diacides avec des aminoalcools. Les polyamides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, au moyen de la polycondensation de diacides avec des
10 diamines.

A titre de polyester particulier, on peut citer les polyesters aliphatiques ayant des chaînes latérales alkyle en C₄₋₅₀ ou bien les polyesters résultant de la condensation de dimères d'acides gras, voire les polyesters comprenant un segment siliconé sous la forme d'une séquence, greffon ou groupement
15 terminal, tel que défini dans la demande de brevet FR 0 113 920.

A titre de polymère siliconé utilisable conformément à l'invention, on peut notamment citer ceux décrits dans le document FR 2 834 209. Ils peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau, volatiles ou non volatiles, et
20 ils peuvent être en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans l'eau. Ils peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

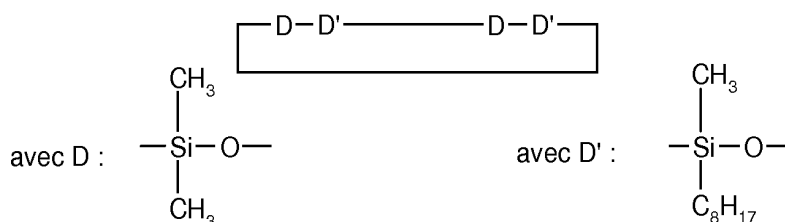
Les polyorganosiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic
25 Press.

Lorsqu'ils sont volatils, les polymères siliconés sont plus particulièrement choisis parmi ceux possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus particulièrement encore parmi :

(i) les polymères siliconés cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et, de préférence, 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de
30 l'octaméthylcyclotétra-siloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207®" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE® 70045 V 2" par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158®" par UNION CARBIDE, "SILBIONE®
35 70045 V 5" par RHODIA.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109®" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :

5



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

Parmi les polymères siliconés non volatils, on peut notamment citer les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et les résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels.

Les polymères siliconés organomodifiés utilisables conformément à l'invention sont des polymères siliconés tels que définis précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

Parmi les polymères siliconés organomodifiés, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

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

- des groupements aminés substitués ou non, comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les
5 groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁-C₄ ;
 - des groupements thiols, comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
 - des groupements alcoylés, comme le produit commercialisé sous la
10 dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755®" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
 - des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334.
- 15 - des groupements acyloxyalkyle tels que, par exemple, les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.
 - des groupements anioniques du type acide carboxylique comme, par exemple, dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou du type alkyl-carboxylique comme ceux
20 présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU ; 2-hydroxyalkylsulfonate ; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL® S201" et "ABIL® S255".
 - des groupements hydroxyacylamino, comme les
25 polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer, par exemple, le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

Généralement, le ou les polymères non saccharidiques siliconés ou non siliconés tels que décrits ci-dessus, présents dans les compositions cosmétiques de l'invention et différents des polymères photo-activables de
30 l'invention, représentent entre 0,01 et 90% et de préférence entre 0,01 et 20% en poids du poids total de la composition.

La composition cosmétique selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs actifs cosmétiques non polymériques.

Généralement, le ou les actifs cosmétiques éventuellement présents
35 dans la composition selon l'invention sont choisis parmi les agents

réducteurs, les corps gras non siliconés, les plastifiants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les filtres UV, les parfums, les agents tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les colorants directs ou d'oxydation, les pigments et les agents nacrants.

5 L'invention a encore pour objet un premier procédé de traitement cosmétique comprenant une étape d'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'invention, et une étape d'exposition desdites
10 matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 300 et 450 nm, de préférence entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm, ou à la lumière naturelle.

Cette exposition peut se faire sur la totalité d'une chevelure par exemple ou être localisée à volonté sur une zone de surface préalablement définie.

15 Selon un premier mode de réalisation, le procédé selon l'invention peut comprendre, après l'étape d'application de la composition selon l'invention et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de séchage des cheveux, de préférence au moyen d'un sèche-cheveux ou d'un casque.

20 Selon un second mode de réalisation, le premier procédé selon l'invention comprend, après l'étape d'application de la composition selon l'invention et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de pré-séchage des matières kératiniques, de préférence au moyen d'un sèche-cheveux, puis une étape d'application d'un fer plat chauffant ou d'un fer à friser.

25 L'invention a encore pour objet un second procédé de traitement cosmétique comprenant les étapes suivantes :

- application sur les matières kératiniques d'un ou plusieurs composés photo-activables tels que définis précédemment dans un milieu cosmétiquement acceptable,
- 30 - application sur les matières kératiniques d'un ou plusieurs polymères non saccharidiques tels que définis précédemment, différents des polymères polyamines, dans un milieu cosmétiquement acceptable,
- exposition desdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprise entre 300 et 450 nm, de préférence
35 entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm ou à la lumière naturelle.

Le second procédé selon l'invention comprend généralement une étape de séchage des matières kératiniques après l'application du composé photo-activable et avant l'application du ou des polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines.

5 Selon un premier mode de réalisation, le second procédé selon l'invention comprend une étape de séchage des matières kératiniques après l'application du ou des polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines et avant l'exposition des matières kératiniques au rayonnement ou à la lumière naturelle.

10 Selon un second mode de réalisation, le second procédé selon l'invention comprend après l'étape d'application du ou des polymères non saccharidiques différents des polymères polyamines et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de pré-séchage des matières kératiniques puis une étape d'application d'un fer plat
15 ou d'un fer à friser.

Le premier procédé selon l'invention ou le second procédé selon l'invention peuvent comprendre une étape de traitement préliminaire des matières kératiniques choisies dans le groupe constitué par les traitements au moyen d'une composition réductrice, les colorations au moyen de
20 colorants d'oxydation, les décolorations, les défrisages alcalins, les shampoings, les traitements coiffants.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants.

EXEMPLES

25 Par g de cheveux gris à 90% de blancs, on applique 0,2 g de produit commercialisé sous l'appellation DOW CORNING® 1501 Fluid (polydiméthylsiloxane- α,ω -dihydroxylé/cyclopentadiméthylsiloxane).

Sans rinçage intermédiaire, on applique ensuite, toujours à raison de 0,2 g par g de cheveux, la polyéthylèneimine diazirine (10).

30 Les cheveux sont ensuite séchés au sèche-cheveux puis irradiés à une longueur d'onde de 365 nm (2 fois 500 mJ/cm²).

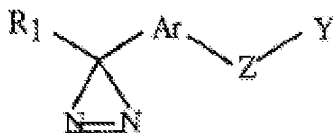
On obtient un greffage durable du composé siliconé sur les cheveux. Ceux-ci sont alors lissés, se démêlent aisément, et présentent un toucher siliconé rémanent à de nombreux shampoings.

35

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, a) un ou plusieurs composés photo-activables obtenus à partir de polymères polyamines contenant au moins deux motifs aminés -NH- et/ou -N-, sur lesquels sont liés de manière covalente au moins deux groupes diazirines photo-activables, et b) un ou plusieurs polymères non saccharidiques différents des composés a).
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère polyamine est choisi parmi :
 - les polyalkylèneimines, de préférence les poly(alkylène (C₂-C₅) imines),
 - 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 copolymères à base d'aminoalkyl (C₁-C₄) (méth)acrylate, de préférence à base d'aminoéthyl(méth)acrylate,
 - les polyallylamines,
 - les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl(C₁-C₂₅)pipérazine, la 1,4-di(alkyl(C₁-C₂₅))pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl(C₂-C₂₅)))pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en C₁-C₂₅, ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi un alkylène dihalide en C₆-C₂₂, une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C₈-C₂₂,
 - les polymères contenant dans leur structure au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique,
 - les polyamidoamines,
 - les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les composés photo-activables sont obtenus à partir d'une polyamine choisie parmi les polyéthylèneimines, les polylysines et les polyalkylamines.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupes diazirines sont obtenus par greffage sur le polymère polyamine d'une diazirine de formule :



5 dans laquelle

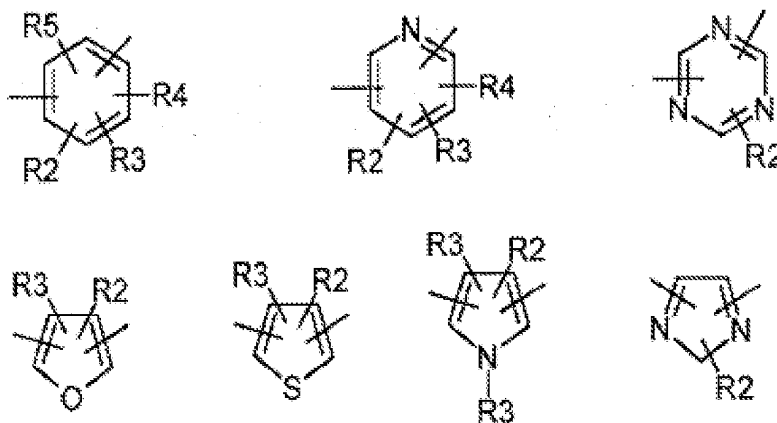
R₁ est choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un alkynyle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, CF₃, CCl₃, CBr₃, NR'₃⁺, SR'₂⁺, SH₂⁺, NH₃⁺, NO₂, SO₂R', C≡N, COOH, F, Cl, Br, I, OR, COOR', SO₃H, COR', SH, SR', OH, où R' est un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié,

Z est une liaison covalente simple ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido.

Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et hémi-acétals, les amins et hémi-amins, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures (X=F, Cl, I ou Br) de sulfonyle ; SO₂X, les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyliques activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes,

butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phényl glyoxals, les époxy,

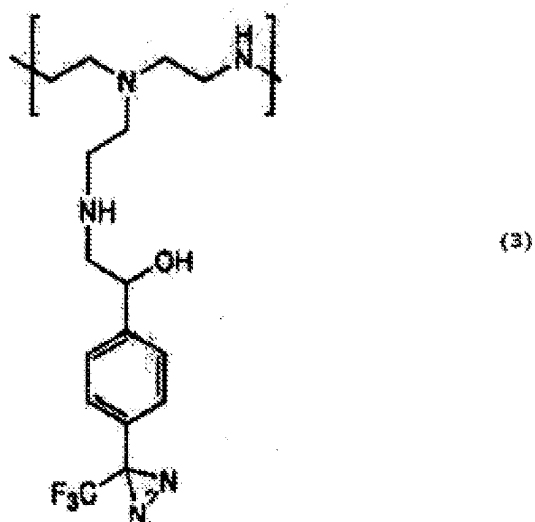
Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :



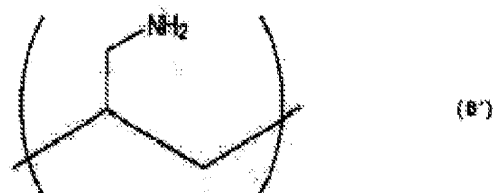
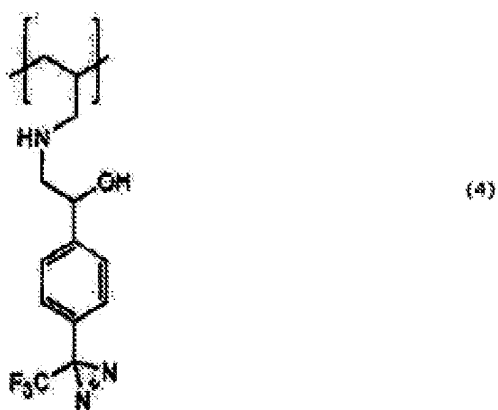
5

dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3 , SR'_2 , SH_2 , NH_3 , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR , $COOR'$, SO_3H , COR' , SH , SR' , OH , où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié.

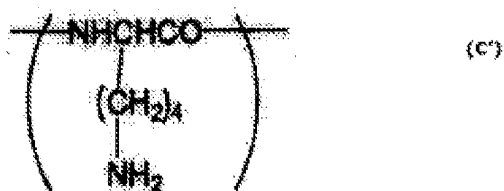
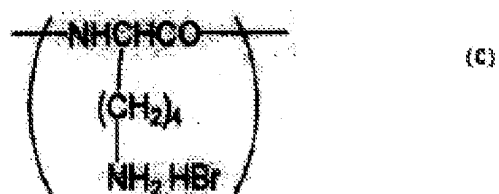
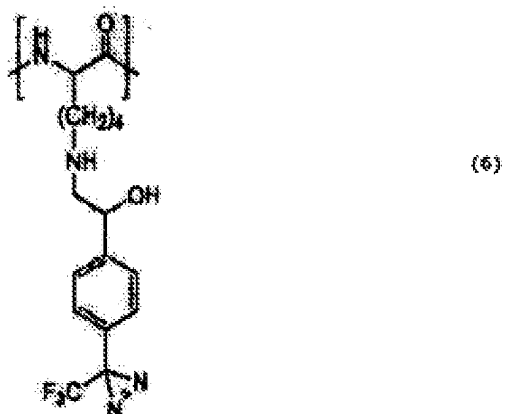
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (3) et un motif de formule (A), la masse moléculaire moyenne en poids du composé photo-activable est comprise entre 2 000 et 100 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (3) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2 :



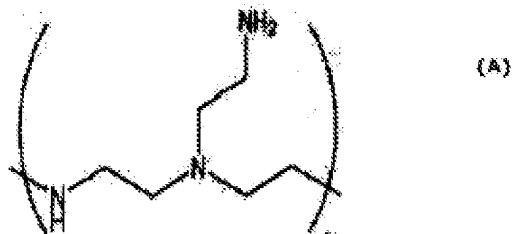
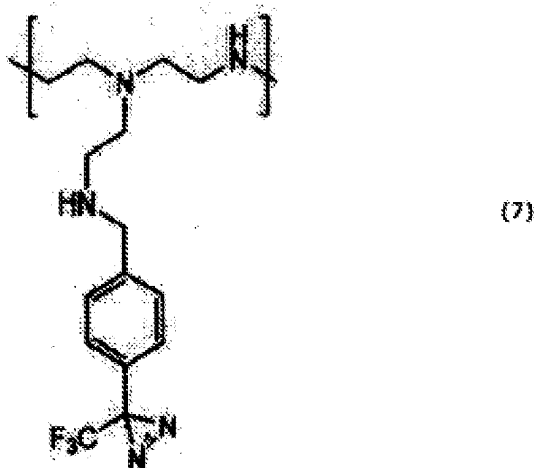
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (4), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), la masse moléculaire moyenne en poids du composé photo-activable est comprise
- 5 entre 2000 et 150 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (4) et des motifs de formule (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2 :



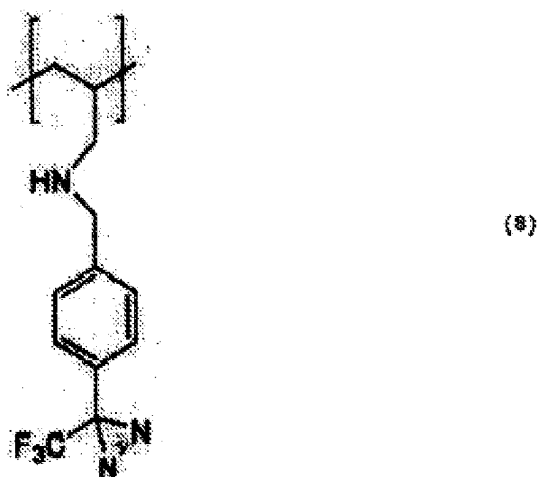
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (6), un motif de formule (C) et un motif de formule (C'), la masse moléculaire moyenne en poids du composé photo-activable est comprise entre 2 000 et 150 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (6) et des motifs de formules (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2 :
- 5



8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (7) et un motif de formule (A), la masse moléculaire moyenne en poids du composé photo-activable est comprise entre 2 000 et 100 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (7) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2 :



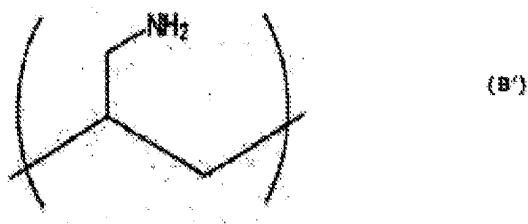
9. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (8), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), la masse moléculaire moyenne en poids du composé photo-activable est comprise entre 2000 et 150 000, et de préférence le rapport molaire du motif de
- 5 formule (8) et des motifs de formule (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2 :



(8)

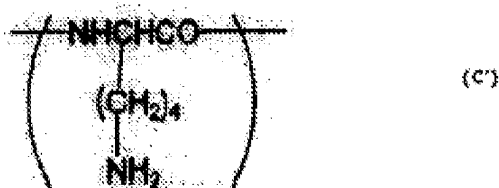
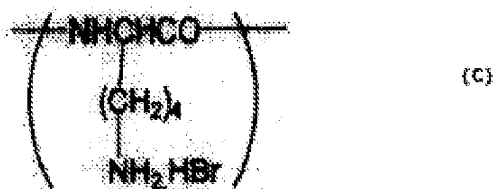
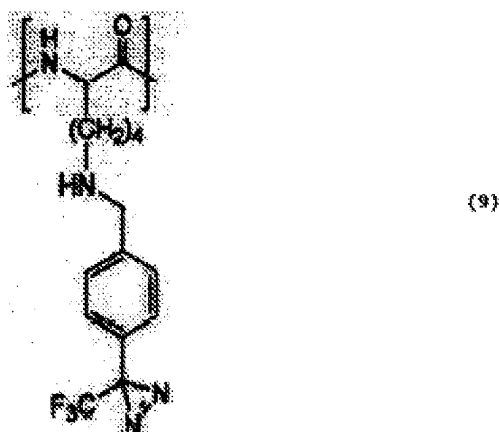


(B)



(B')

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (9), un motif de formule (C) et un motif de formule (C'), la masse moléculaire moyenne en poids du composé photo-activable est comprise entre 2 000 et 150 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (9) et des motifs de formules (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2 :



11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les composés photo-activables représentent entre 0,01 % et 90 % en poids du poids total de la composition.
- 5 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère non saccharidique différent des polymères polyamines est un polymère siliconé ou non siliconé ; ledit polymère siliconé étant soluble ou insoluble dans l'eau et se présentant sous forme d'huile, de résine, de cire ou de gomme ; et ledit polymère non siliconé
- 10 étant choisi parmi les homopolymères et copolymères statistiques, séquencés, blocs, ou alternés, de préférence parmi les polymères conditionneurs substantifs, les polymères fixants, les polymères épaississants et les polymères hydrophobes filmogènes.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère non saccharidique siliconé ou non siliconé est contenu en une quantité comprise entre 0,01% et 90% et de préférence entre 0,01 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Procédé de traitement cosmétique, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie aux revendications 1 à 13, une étape d'exposition desdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprise entre 300 et 450 nm, de préférence entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm ou à la lumière naturelle, et de préférence, après l'étape d'application de la composition et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de pré-séchage des matières kératiniques, de préférence au moyen d'un sèche-cheveux, puis une étape d'application d'un fer plat chauffant ou d'un fer à friser.

15. Procédé de traitement cosmétique comprenant les étapes suivantes :

- application sur les matières kératiniques d'un composé photo-activable tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

- application sur les matières kératiniques d'au moins un polymère non saccharidique tel que défini dans la revendication 12 ou 13, différent des polymères polyamines, dans un milieu cosmétiquement acceptable,

- exposition desdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprise entre 300 et 450 nm, de préférence entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm, ou à la lumière naturelle.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 716125
FR 0858614

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	FR 2 831 534 A (OREAL [FR]) 2 mai 2003 (2003-05-02) * page 1, ligne 33 - page 2, ligne 5 * * page 5, ligne 11 - page 7, ligne 7 * * page 9, ligne 5-27; revendications 1,2,4-6,10,18-20,22-24,26,28 *	1-15	A61K8/72 A61Q5/06
A,D	WO 2006/018729 A (OREAL [FR]; VIC GABIN [FR]) 23 février 2006 (2006-02-23) * revendications *	1-15	
D,A	FR 2 839 446 A (OREAL [FR]) 14 novembre 2003 (2003-11-14) * revendications 1-3,6,8,9,13 *	1-15	
A	EP 1 844 756 A (OREAL [FR]) 17 octobre 2007 (2007-10-17)	1-15	
A	FR 2 899 795 A (OREAL [FR]) 19 octobre 2007 (2007-10-19)	1-15	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)	
		A61K A61Q	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juillet 2009		Pregetter, Magdalena	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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 & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0858614 FA 716125**

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 **24-07-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2831534	A	02-05-2003	AU 2002361298 A1	12-05-2003
			EP 1440092 A2	28-07-2004
			WO 03037830 A2	08-05-2003
			JP 2005507414 T	17-03-2005
			US 2003113279 A1	19-06-2003
			US 2006165618 A1	27-07-2006

WO 2006018729	A	23-02-2006	CN 101027293 A	29-08-2007
			EP 1785419 A1	16-05-2007
			WO 2006019116 A1	23-02-2006
			US 2008069969 A1	20-03-2008

FR 2839446	A	14-11-2003	EP 1362851 A1	19-11-2003
			JP 4279592 B2	17-06-2009
			JP 2003335638 A	25-11-2003

EP 1844756	A	17-10-2007	FR 2899805 A1	19-10-2007

FR 2899795	A	19-10-2007	AUCUN	



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 716125
FR 0858614

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	FR 2 831 534 A (OREAL [FR]) 2 mai 2003 (2003-05-02) * page 1, ligne 33 - page 2, ligne 5 * * page 5, ligne 11 - page 7, ligne 7 * * page 9, ligne 5-27; revendications 1,2,4-6,10,18-20,22-24,26,28 * -----	1-15	A61K8/72 A61Q5/06
A,D	WO 2006/018729 A (OREAL [FR]; VIC GABIN [FR]) 23 février 2006 (2006-02-23) * revendications *	1-15	
D,A	FR 2 839 446 A (OREAL [FR]) 14 novembre 2003 (2003-11-14) * revendications 1-3,6,8,9,13 *	1-15	
A	EP 1 844 756 A (OREAL [FR]) 17 octobre 2007 (2007-10-17) -----	1-15	
A	FR 2 899 795 A (OREAL [FR]) 19 octobre 2007 (2007-10-19) -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juillet 2009		Pregetter, Magdalena	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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 & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0858614 FA 716125**

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 **24-07-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2831534	A	02-05-2003	AU 2002361298 A1	12-05-2003
			EP 1440092 A2	28-07-2004
			WO 03037830 A2	08-05-2003
			JP 2005507414 T	17-03-2005
			US 2003113279 A1	19-06-2003
			US 2006165618 A1	27-07-2006

WO 2006018729	A	23-02-2006	CN 101027293 A	29-08-2007
			EP 1785419 A1	16-05-2007
			WO 2006019116 A1	23-02-2006
			US 2008069969 A1	20-03-2008

FR 2839446	A	14-11-2003	EP 1362851 A1	19-11-2003
			JP 4279592 B2	17-06-2009
			JP 2003335638 A	25-11-2003

EP 1844756	A	17-10-2007	FR 2899805 A1	19-10-2007

FR 2899795	A	19-10-2007	AUCUN	
