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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
19 décembre 2013 (19.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/186486 A1

(51) Classification internationale des brevets :
A61K 8/49 (2006.01) *A61Q 5/02* (2006.01)
A61Q 5/00 (2006.01) *A61Q 5/06* (2006.01)
A61Q 7/00 (2006.01) *A61Q 5/12* (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01) *A61K 8/84* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051364

(22) Date de dépôt international :
12 juin 2013 (12.06.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1255613 15 juin 2012 (15.06.2012) FR
61/695,336 31 août 2012 (31.08.2012) US

(71) Déposant : **L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **DRILLON, Damien**; 119, rue de Saussure, F-75017 Paris (FR). **DERKX, Tiphaine**; 84, boulevard des Batignolles, F-75017 Paris (FR). **RICHET, Laurence**; 4 rue Pierre Brossolette, F-95590 Presles (FR).

(74) Mandataire : **DODIN, Catherine**; L'oreal, D.I.P.I., 25-29 Quai Aulagnier, F-92665 ASNIERES-SUR-SEINE Cedex (FR).

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

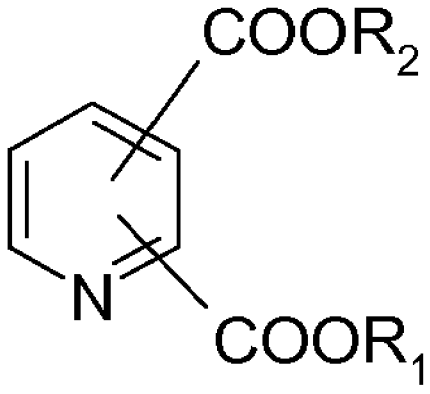
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,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

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : COMPOSITION INCLUDING A PYRIDINE DICARBOXYLIC ACID ESTER AND A BINDING POLYMER, METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF FOR TREATING HAIR

(54) **Titre** : COMPOSITION COMPRENANT UN ESTER D'ACIDE PYRIDINE DICARBOXYLIQUE ET UN POLYMERE FIXANT, PROCEDE ET UTILISATION POUR TRAITER LES CHEVEUX



(I)

(57) **Abstract** : The present invention relates to a composition including a binding polymer in combination with a compound of general formula (I), or one of the salts thereof, where R_1 and R_2 are, independently, a hydrogen atom, a saturated or unsaturated, straight or branched C_1-C_{18} aliphatic hydrocarbon radical, or a C_6-C_{18} aryl radical, at least one of the groups R_1 and R_2 being different from a hydrogen atom. The invention also relates to the use of such a composition for inducing and/or stimulating the growth of human keratin fibers and/or inhibiting the loss thereof and/or increasing the density thereof.

(57) **Abrégé** :

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/186486 A1

La présente invention concerne une composition comprenant un polymère fixant en association avec un composé de formule générale (I), ou l'un de ses sels : dans laquelle R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique en C_1-C_{18}, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; ou un radical aryle en C6-C18; l'un au moins des groupements R1 et R2 étant différent d'un atome d'hydrogène. L'invention concerne également l'utilisation d'une telle composition pour induire et/ou stimuler la croissance des fibres kératiniques humaines et/ou freiner leur chute et/ou augmenter leur densité.

COMPOSITION COMPRENANT UN ESTER D'ACIDE PYRIDINE DICARBOXYLIQUE ET UN POLYMERE FIXANT, PROCEDE ET UTILISATION POUR TRAITER LES CHEVEUX

La présente invention concerne une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant au moins un dérivé d'acide pyridine-dicarboxylique en association avec au moins un polymère fixant, ainsi que son utilisation notamment dans le domaine capillaire.

La croissance des cheveux et leur renouvellement sont principalement déterminés par l'activité des follicules pileux et leur environnement matriciel. Leur activité est cyclique et comporte essentiellement trois phases à savoir la phase anagène, la phase catagène et la phase télogène. La chevelure se renouvelle en permanence et sur les 150 000 cheveux environ que comporte une chevelure, 10% environ sont au repos et seront remplacés dans les mois qui viennent.
La chute ou perte naturelle des cheveux peut être estimée, en moyenne, à quelques cent cheveux par jour pour un état physiologique normal. Ce processus de renouvellement physique permanent subit une évolution naturelle au cours du vieillissement, les cheveux deviennent plus fins et leurs cycles plus courts.
Il est connu, par ailleurs, que certains facteurs tels qu'un déséquilibre hormonal, un stress physiologique, la malnutrition, peuvent accentuer le phénomène. En outre, la chute et/ou l'altération des cheveux peuvent être en relation avec des phénomènes saisonniers.
Il a ainsi notamment été proposé par le brevet EP1352629, d'utiliser des dérivés d'acide pyridine-dicarboxylique pour induire et/ou stimuler la croissance des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux ou les cils, et/ou freiner leur chute et/ou augmenter leur densité.

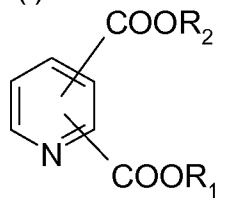
Toutefois, on a constaté que l'utilisation de tels composés, particulièrement en présence de solvant, pouvait entraîner des sensations d'inconfort du cuir chevelu, telles que des tiraillements, ou encore des problèmes de sécheresse. Dans certains cas, on a également observé des cheveux ternes, sans tonus, ou difficiles à coiffer et à discipliner.

La présente invention a notamment pour but de pallier ces inconvénients en proposant une composition permettant d'obtenir un effet bénéfique le plus étendu possible, ladite composition agissant de manière large sur le cuir chevelu et l'ensemble de la chevelure, du bulbe du cheveu à sa pointe.
Grâce à l'invention, on peut ainsi obtenir d'une part l'effet technique lié à l'utilisation des dérivés d'acide pyridine-dicarboxylique, tout en ayant un bon effet cosmétique sur l'ensemble de la chevelure.
On a constaté que l'association selon l'invention permet d'obtenir, d'une part, une répartition et un étalement de la composition sur la chevelure améliorés, et d'autre

part, une amélioration des propriétés de conditionnement des cheveux, notamment en terme de douceur, souplesse, lissage et démêlage.

La présente invention a pour objet une composition comprenant :

- (i) au moins un composé de formule générale (I), ou l'un de ses sels :



(I)

dans laquelle R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique en C_1-C_{18}, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (alkyle notamment); ou un radical aryle en C6-C18;
lesdits radicaux hydrocarboné aliphatique ou aryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi OH, NH_2, -OR, -OCOR et -NHR avec R représentant un groupement alkyle en C_1-C_{18},
l'un au moins des groupements R1 et R2 étant différent d'un atome d'hydrogène; et

- (ii) au moins un polymère fixant.

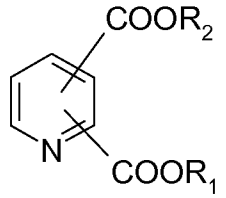
Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition ainsi définie pour induire et/ou stimuler la croissance des fibres kératiniques humaines et/ou freiner leur chute et/ou augmenter leur densité.

On a constaté que les compositions selon l'invention présentaient de bonnes performances cosmétiques, au niveau de la qualité des cheveux, et également au niveau du confort du cuir chevelu. Le cuir chevelu est apaisé, et aucun tiraillement ou échauffement n'est observé après l'application de la composition. La chevelure est disciplinée, facile à coiffer, les cheveux sont plus forts et plus résistants.

Dans la présente description, l'expression "au moins un" est équivalente à l'expression "un ou plusieurs" et peut y être substituée; et l'expression "compris entre ... et ..." est équivalente à l'expression "allant de ... à ..." et peut y être substituée.

<u>1/ Ester d'acide pyridine dicarboxylique</u>

La composition selon l'invention comprend donc au moins un composé qui est un ester d'acide pyridine dicarboxylique. L'ester peut être un monoester ou un diester, de préférence un diester. Il peut également s'agir d'un sel d'un tel ester.
Lesdits composés répondent à la formule générale (I), ou l'un de ses sels :

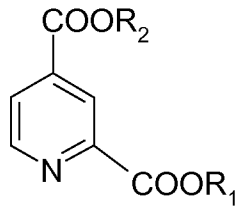


(I)

dans laquelle R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique en C_1-C_{18}, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (alkyle notamment); ou un radical aryle en C6-C18;
lesdits radicaux hydrocarboné aliphatique ou aryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi OH, NH_2, -OR, -OCOR et -NHR avec R représentant un groupement alkyle en C_1-C_{18},
l'un au moins des groupements R1 et R2 étant différent d'un atome d'hydrogène.

De préférence, les substituants $COOR_1$ et $COOR_2$ sont respectivement en position 2 et 3, ou 2 et 4 du noyau pyridine. Préférentiellement, ils sont en position 2 et 4.

Préférentiellement, les composés répondent à la formule (Ia), ou un de ses sels :



(Ia)

dans laquelle R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique en C_1-C_{18}, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (alkyle notamment); ou un radical aryle en C6-C18;
lesdits radicaux hydrocarboné aliphatique ou aryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi OH, NH_2, -OR, -OCOR et -NHR avec R représentant un groupement alkyle en C_1-C_{18},
l'un au moins des groupements R1 et R2 étant différent d'un atome d'hydrogène.

De préférence, dans les formules (I) et (Ia), le radical hydrocarboné aliphatique, notamment alkyle, en C_1-C_{18} est un radical hydrocarboné aliphatique, notamment alkyle, en C1-C10, notamment en C1-C6, tel que méthyle, éthyle, tertiobutyle, isopropyle, hexyle. Ledit radical hydrocarboné aliphatique peut également contenir au moins une double liaison ou une triple liaison carbone-carbone, comme par exemple $–CH=CH_2$, $-CH_2-CH=CH-CH_3$ et $-CH_2-C\equiv CH$.
Le radical aryle peut représenter le radical phényle ou naphtyle.

En particulier, dans les formules (I) et (Ia), R1 et R2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique saturé, notamment alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{18}, mieux en C1-C10, voire en C1-C6, éventuellement substitué par un groupe alcoxy ou acyloxy (OR ou

OCOR avec R désignant un radical alkyle en C1-C18), l'un au moins des groupements R1 et R2 étant différent d'un atome d'hydrogène.

De préférence, R1 et R2 sont identiques.
Préférentiellement, R_1 et R_2 sont identiques et représentent un radical alkyl saturé et linéaire en C1-C18, de préférence en C1-C10, et encore mieux en C1-C6; et tout particulièrement un radical éthyle.

On peut notamment utiliser les composés de formule (I) suivants :
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de diméthyle,
- le pyridine-2,3-dicarboxylate de diméthyle,
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de diéthyle,
- le pyridine-2,3-dicarboxylate de diéthyle,
- le pyridine-2,5-dicarboxylate de diéthyle,
- le pyridine-2,5-dicarboxylate de diméthyle,
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de diisopropyle,
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de di(acétyloxyméthyle) (dérivé de formule (I) tel que R_1 et R_2 représentent $-CH_2-O-COCH_3$),

Préférentiellement, la composition comprend, comme composé de formule (I) ou (Ia), le pyridine-2,4-dicarboxylate de diéthyle.

Par sels des composés de formule (I), on entend selon l'invention les sels organiques ou minéraux d'un composé de formule (I), ces sels étant physiologiquement acceptables. Comme sels minéraux, on peut citer les sels de sodium ou de potassium ainsi que les sels de zinc (Zn^{2+}), de calcium (Ca^{2+}), de cuivre (Cu^{2+}), de fer (Fe^{2+}), de strontium (Sr^{2+}), de magnésium (Mg^{2+}), de manganèse (Mn^{2+}); les hydroxydes, les carbonates et les chlorures. Comme sels organiques, on peut citer les sels triéthanolamine, mono-éthanolamine, diéthanolamine, hexadécylamine, N,N,N',N'-tétrakis-(hydroxy-propyl-2) éthylène di-amine et tris-hydroxyméthyl aminométhane.

Les composés de formule (I) sont connus en tant que tels; ils sont notamment décrits, ainsi que leur fabrication, dans le brevet EP1352629.

De préférence, la composition selon l'invention comprend le ou les composés de formule (I) en une quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids, notamment de 0,01 à 5% poids, par rapport au poids total de la composition.

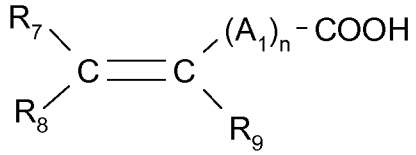
2/ Polymères fixants

La composition selon l'invention comprend également au moins un polymère fixant.
Au sens de l'invention, on entend par polymère fixant tout polymère susceptible, par application sur les cheveux, de conférer une forme à la chevelure ou de per-

mettre le maintien d'une forme déjà acquise.

Le polymère fixant employé dans le cadre de l'invention peut être anionique, cationique, amphotère, non ionique; on peut également employer un mélange de polymères fixants.

Les polymères fixants anioniques susceptibles d'être utilisés sont de préférence des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre environ 500 et 5 000 000.
Les groupements carboxyliques peuvent être apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule (II) :



(II)

dans laquelle :
- n est un nombre entier de 0 à 10,
- A_1 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 qu'oxygène ou soufre,
- R_7 désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle,
- R_8 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle,
- R_9 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement $-CH_2-COOH$, phényle ou benzyle.

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

Les polymères fixants anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont choisis parmi :

A) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels.
Parmi ces polymères, on peut citer les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters 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 FR1222944 et la demande allemande DE2330956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevet luxembourgeois nos

75370 et 75371. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C1-C4 et les terpolymères de vinylpyrrolidone, 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 (dénomination INCI VP / acrylates / lauryl méthacrylate copolymer), les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-t-butylacrylamide tels que les produits ULTRAHOLD® STRONG et ULTRAHOLD® 8 commercialisés par la société BASF (dénomination INCI Acrylates / t-butylacrylamide copolymer), les terpolymères acide méthacrylique / acrylate d'éthyle / acrylate de tertiobutyle tels que les produits commercialisés sous les dénominations LUVIMER® 100 P ou LUVIMER® PRO 55 par la société BASF (dénomination INCI Acrylates copolymer), les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle tels les produits commercialisés sous les dénominations LUVIMER® MAE ou LUVIFLEX® SOFT par la société BASF (dénomination INCI Acrylates copolymer), les terpolymères acide acrylique / acrylate de butyle / méthacrylate de méthyle comme le produit commercialisé sous la dénomination BALANCE® CR par la société AKZO NOBEL (dénomination INCI Acrylates copolymer), les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT® L 100 par la société ROHM PHARMA (dénomination INCI Acrylates copolymer). On peut également cités les polymères séquencés branchés contenant des monomères acide (méth)acrylique comme le produit vendu sous la dénomination FIXATE® G-100L par la société LUBRIZOL (dénomination INCI AMP-acrylates / allyl methacrylate copolymer).

B) 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 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 FR1222944, FR1580545, FR2265782, FR2265781, FR1564110 et FR2439798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont produits RESYN® 28-2930 et 28-1310 commercialisées par la société AKZO NOBEL (dénominations INCI VA / crotonates / vinyldecanoate copolymer et VA / crotonates copolymer respectivement) . On peut également citer les produits LUVISET® CA 66 vendu par la société BASF, ARISTOFLEX® A60 vendu par la société CLARIANT (dénomination INCI VA / crotonates copolymer) et MEXOMERE® PW ou PAM vendus par la société CHIMEX (dénomination INCI VA / vinyl butyl benzoate / crotonates copolymer).

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

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère 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 nos 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet GB n° 839 805. Des produits commerciaux sont notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ® AN ou ES par la société ISP, comme le GANTREZ® ES 225 (dénomination INCI Ethyl ester of PVM / MA copolymer) ou GANTREZ® ES 425L (dénomination INCI Butyl ester of PVM / MA copolymer) ;
- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs motifs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis 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.
Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français FR2350384 et FR2357241.

D) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères fixants à motifs dérivés d'acide sulfonique peuvent être choisis parmi :
A') Les homopolymères et copolymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphtalène-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 la dénomination FLEXAN® II par AKZO NOBEL (dénomination INCI Sodium polystyrene sulfonate). Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2 198 719 ;
- les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US4128631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropanesulfonique vendu sous la dénomination RHEOCARE® HSP-1180 par COGNIS (dénomination INCI polyacrylamidomethylpropane sulfonic acid).

B') Les polyesters sulfoniques, ces polymères étant avantageusement obtenus par polycondensation d'au moins un acide dicarboxylique, d'au moins un diol ou d'

un mélange de diol et de diamine, et d'au moins un monomère difonctionnel comportant une fonction sulfonique. Parmi ces polymères, on peut citer :

- les polyesters sulfoniques linéaires tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 3 734 874, US 3 779 993, US 4 119 680, US 4 300 580, US 4 973 656, US5 660816, US 5 662 893 et US 5 674 479. De tels polymères sont par exemple les produits EASTMAN® AQ38S POLYMER, EASTMAN® AQ55S POLYMER, EASTMAN® AQ48 ULTRA POLYMER commercialisés par la société EASTMAN CHEMICAL (dénomination Polyester-5) qui sont des copolymères obtenus à partir de diéthylèneglycol, de 1,4-cyclohexanediméthanol, d'acide isophtalique et de sel de l'acide sulfoisophtalique.
- les polyesters sulfoniques ramifiés tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 95/18191, WO 97/08261 et WO 97/20899. De tels composés sont par exemple les produits EASTMAN® AQ10D POLYMER (dénomination Polyester-13) ou EASTMAN® AQ1350 POLYMER proposés par la société EASTMAN CHEMICAL (dénomination Polyester-13).

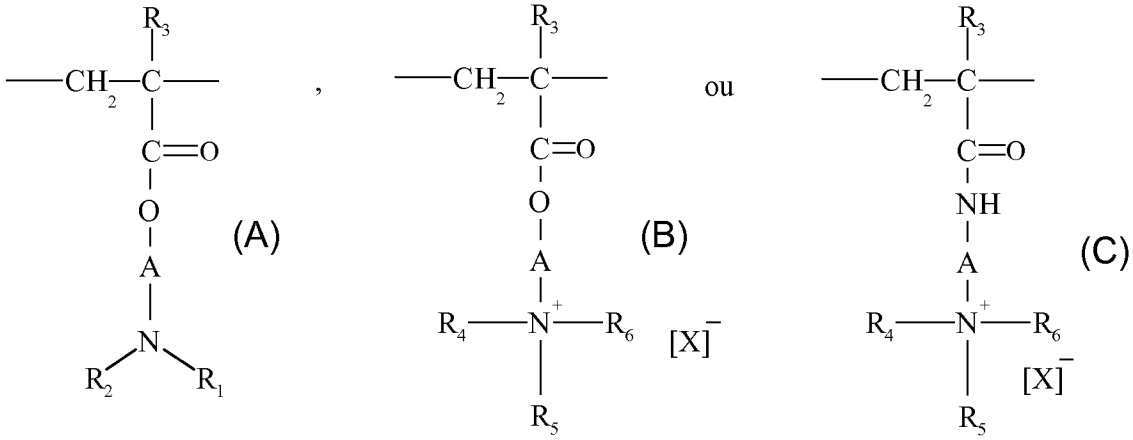
Selon l'invention, les polymères fixants anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus notamment sous la dénomination ULTRAHOLD® STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés 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 RESYN 28-2930 par la société AKZO NOBEL, 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 les dénominations GANTREZ® ES 425L ou ES 225 par la société ISP, , les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER® MAE par la société BASF et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique vendus 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® A60 par la société CLARIANT, les terpolymères vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendus sous la dénomination ACRYLIDONE® LM par la société ISP, le polymère vendu sous la dénomination FIXATE® G-100L par la société LUBRIZOL, les copolymères acétate de vinyle / acide crotonique/ p-tertiobutylbenzoate de vinyle vendus sous les dénominations MEXOMERE® PW ou PAM par la société Chimex

Les polymères fixants cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires faisant partie de la chaîne poly-

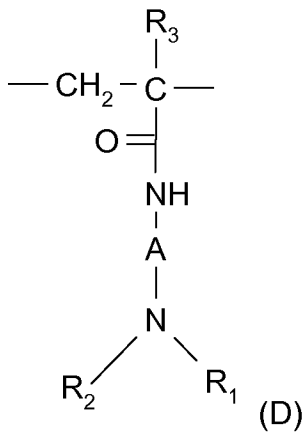
mère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5 000 000 , de préférence entre 1 000 et 3 000 000.

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

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



(A) , (B) ou (C)



(D)

dans lesquelles:

R3 désigne un atome d'hydrogène ou un radical 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 radical benzyle;

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

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, diacétones-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des groupes alkyles inférieurs (C1-C4), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

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

- 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 GAFQUAT® 755N (dénomination INCI Polyquaternium-11) ou bien les produits dénommés COPOLYMER® 845, 958 et 937 commercialisés par ISP (dénomination INCI VP / dimethylaminoethylmethacrylate copolymer). Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les polymères à chaîne grasse et à motif vinylpyrrolidone, tels que les produits vendus sous la dénomination STYLEZE® W20L et STYLEZE® W10 par la société ISP (dénomination INCI Polyquaternium-55),
- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tel que les produits commercialisés sous les dénominations ADVANTAGE HC 37 ou GAFFIX® VC 713 par la société ISP (dénomination INCI Vinyl caprolactam / VP / dimethylaminoethyl methacrylate copolymer);
- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tels que les produits commercialisés sous la dénomination GAFQUAT® HS 100 par la société ISP (dénomination INCI Polyquaternium-28).

(2) les dérivés de gomme de guar cationiques, de préférence à ammonium quaternaire tels que ceux décrits dans les brevets américains 3.589.578 et 4.031.307, comme 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 RHODIA (dénomination INCI Guar hydroxypropyltrimonium chloride).

(3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole; on peut citer par exemple les copolymères vinylpyrrolidone / chlorure de méthyl vinylimidazolium tels que les produits vendus par la société BASF sous les dénominations LUVIQUAT® FC550 ou FC370, LUVIQUAT® EXCELLENCE, LUVIQUAT® STYLE (dénomination INCI Polyquaternium-16), ou les terpolymères vinylpyrrolidone / méthosulfate de vinylimidazolium / vinylcaprolactame tels que le produit LUVIQUAT® HOLD vendu par la société BASF (dénomination INCI Polyquaternium-46).

(4) les chitosanes ou leurs sels; les sels utilisables sont en particulier les acétate, lactate, glutamate, gluconate ou le pyrrolidone-carboxylate de chitosane; on peut citer le pyrrolidone-carboxylate de chitosane commercialisé sous la dénomination KYTAMER® PC par la société AMERCHOL (dénomination INCI Chitosan PCA).

(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 hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hy-

droxypropyl 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 200 et CELQUAT® H 100 par la société AKZO NOBEL (dénomination INCI Polyquaternium-4).

Les polymères fixants amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne 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 zwittérioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;
B et C pouvant 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 éthylène-α,β-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

Les polymères fixants amphotères préférés sont choisis parmi :
(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 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.

(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

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 particulièrement préférés selon l'invention sont les composés dont les groupes alkyles comportent de 2 à 12

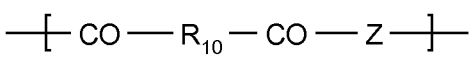
atomes de carbone, et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertiooctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, 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.

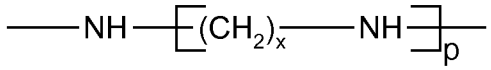
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination INCI est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER®, AMPHOMER® LV71 ou BALANCE® 47 par la société AKZO NOBEL.

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



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 atomes 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

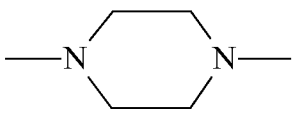


(IV)

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;

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 :



c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe -NH-(CH2)6-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine,

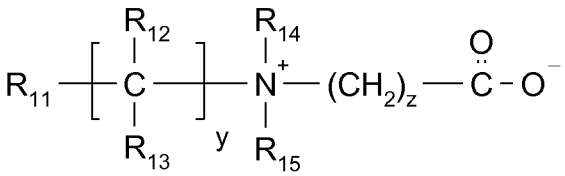
ces polyaminoamides étant réticulés par réaction d'addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis-insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par

groupement amine du polyaminoamide, et acylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sultone ou de leurs sels.

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.

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 zwittérioniques de formule :

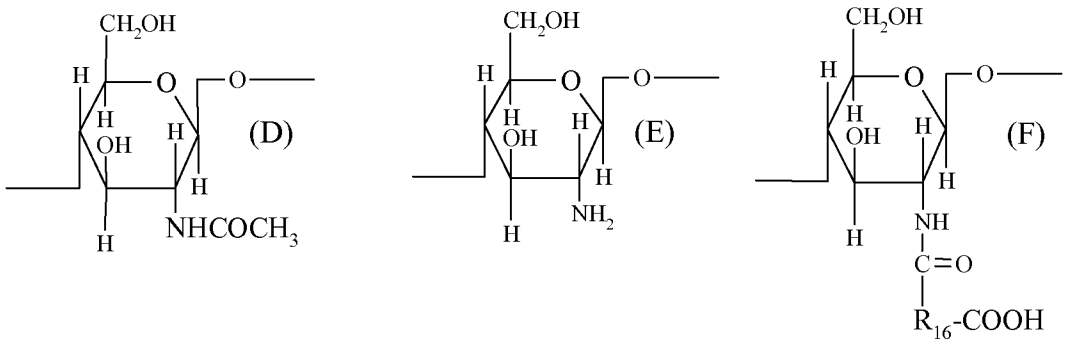


dans laquelle R11 désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R12 et R13 représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle, R14 et R15 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R14 et R15 ne dépasse pas 10.

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

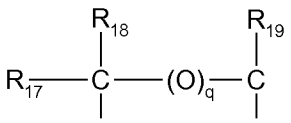
A titre d'exemple, on peut citer les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle, tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z-301N ou Z-301W par la société CLARIANT (dénomination INCI Acrylates copolymer).

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



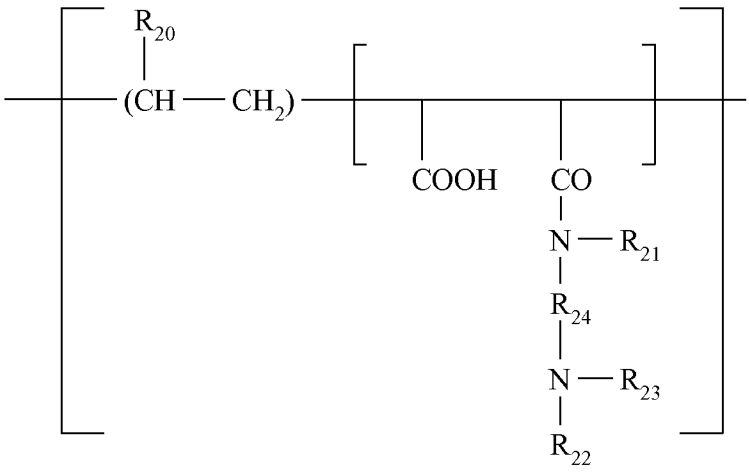
le motif (D) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (E) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (F) dans des propor-

tions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (F), R16 représente un groupe de formule :



dans laquelle si q=0, R17, R18 et R19, 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 R17, R18 et R19 étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
ou si q=1, R17, R18 et R19 représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères contenant des motifs répondant à la formule (VI), et qui sont notamment décrits dans le brevet français FR1400366 :



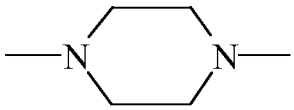
(VI)

dans laquelle R20 représente un atome d'hydrogène, un groupe CH_3O, CH_3CH_2O, phényle, R21 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R22 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en C1-C6 tel que méthyle, éthyle, R23 désigne un groupe alkyle inférieur en C1-C6 tel que méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule : -R24-N(R22)$_2$, R24 représentant un groupement -CH2-CH2- , -CH2-CH2-CH2-, -CH2-CH(CH_3)-, R22 ayant les significations mentionnées ci-dessus.

(7) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-chitosane, comme par exemple le produit vendu sous la dénomination CHITOGLYCAN par la société SINERGA SPA (dénomination INCI Carboxymethyl chitosan).

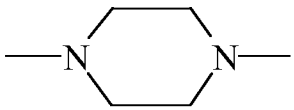
(8) Les polymères amphotères du type -D-X-D-X choisis parmi:

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 :
-D-X-D-X-D- où D désigne un groupe :



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 uréthanne.

b) les polymères de formule : -D-X-D-X- 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 hydroxyles 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 carboxyles ou une ou plusieurs fonctions hydroxyles et bétaïnisées 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-dialkylaminoalcanol. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Parmi les polymères fixants amphotères particulièrement préférés selon l'invention, on citera ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination INCI est Octylacrylamide/acrylates/butylamino ethylmethacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER®, AMPHOMER® LV 71 ou BALANCE® 47 par la société AKZO NOBEL et ceux de la famille (4) tels que les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthylcarboxyméthyl-ammonioéthyl-méthacrylate de méthyle vendu par exemple sous la dénomination DIAFORMER Z-301N ou Z-301W par la société CLARIANT.

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

- 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 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 GmbH sous la dénomination EUDRAGIT® NE 30 D (dénomination INCI Acrylates copolymer);
- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisis, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ;
- les homopolymères de styrène ;
- les copolymères de styrène comme par exemple 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 ;
- les polyamides ;
- les homopolymères de vinyllactame tels que les homopolymères de vinylpyrrolidone commercialisés par exemple sous les dénominations LUVISKOL® K30 poudre par la société BASF ou PVP K30L ou K60 solution ou K90 par la société ISP, ou tels que le polyvinylcaprolactame commercialisé sous la dénomination LUVISKOL® PLUS par la société BASF (dénomination INCI PVP);
- les copolymères de vinyllactame tels qu'un copolymère poly(vinylpyrrolidone/vinyllactame) 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 PVP/VA® S630L, E735, E635, W735 par la société ISP, LUVISKOL® VA 73, VA 64, VA 37 par la société BASF (dénomination INCI VP/VA copolymer); et les terpolymères vinylpyrrolidone / methacrylamide / vinylimidazole comme par exemple celui commercialisé sous la dénomination LUVISET® CLEAR par la société BASF (dénomination INCI VP/methacrylamide/vinyl imidazole copolymer).

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

Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères fixants de type siliconés greffés, comprenant une partie polysiloxane et une partie constituée d'une chaîne organique non siliconée, l'une des deux parties constituant la chaîne principale du polymère et l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0 582 152 et

WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

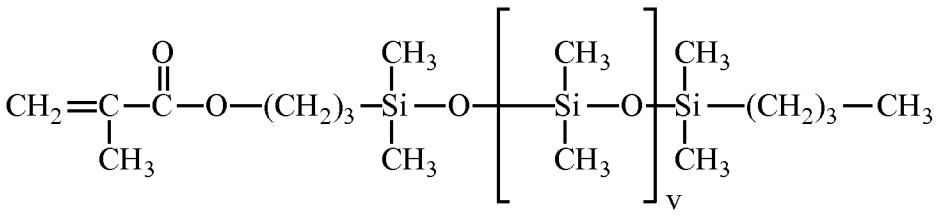
Ces polymères peuvent être amphotères, anioniques ou non ioniques, et ils sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont, par exemple, les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères formé :

a) de 50 à 90 % en poids d'acrylate de tertiobutyle,

b) de 0 à 40 % en poids d'acide acrylique,

c) de 5 à 40 % en poids d'un macromère siliconé de formule :



où v est un nombre allant de 5 à 700, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type poly(acide (méth)acrylique) et du type poly((méth)acrylate d'alkyle), et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Des polymères siliconés greffés sont par exemple commercialisés sous les dénominations SILICONE PLUS POLYMER® VS80 et VA70 par 3M (dénominations INCI Polysilicone-8 et Polysilicone-7 respectivement).

Comme autre type de polymères fixants siliconés, on peut citer le produit LUVIFLEX® SILK commercialisé par la société BASF (dénomination INCI PEG/PPG-25/25 dimethicone/acrylates Copolymer).

On peut également utiliser comme polymères fixants, des polyuréthanes fonctionnalisés ou non, siliconés 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, 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 les produits commercialisés sous les dénominations LUVISET PUR® et LUVISET® Si PUR par la société BASF (dénominations INCI Polyurethane-1 et Polyurethane-6 respectivement).

Dans une variante préférée, le ou les polymères fixants sont ioniques ou cationiques, préférentiellement cationiques.
Encore plus préférentiellement, ils comprennent à titre de monomère de la vinylpyrrolidone. Ils peuvent donc tout particulièrement être choisis parmi les polymères fixants cationiques de la famille (1), comme 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 GAFQUAT® 755N.

De préférence, le ou les polymères fixants sont hydrodispersibles ou hydrosolubles; préférentiellement, le polymère fixant est hydrosoluble.
Par polymère hydrosoluble, on entend au sens de la présente invention un polymère qui, à pH 7 et à 25°C, 1 atm., présente une solubilité pondérale dans l'eau supérieure ou égale à 0,1%, mieux supérieure ou égale à 0,5%, encore mieux supérieure ou égale à 1%.

De préférence, la composition selon l'invention comprend le ou les polymères fixants en une quantité comprise entre 0,01 et 10% en poids, notamment 0,01 et 5% en poids, encore mieux entre 0,015 et 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

3. Ingrédients complémentaires

La composition selon l'invention peut être à usage cosmétique ou pharmaceutique. Préférentiellement, la composition selon l'invention est à usage cosmétique.
Par "cosmétique", on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables. De préférence, la composition est d'application topique sur la peau et les fibres kératiniques, et plus spécialement sur le cuir chevelu, les cheveux et les cils.

Selon le mode d'application, cette composition peut se présenter sous toutes les formes galéniques normalement utilisées dans le domaine considéré, notamment cosmétique.

Pour une application topique sur la peau, y compris le cuir chevelu, la composition peut avoir la forme notamment d'une solution ou suspension aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, d'une suspension ou d'une solution huileuse, d'une émulsion ou dispersion de consistance liquide ou semi-liquide obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), d'une dispersion ou émulsion de consistance molle, d'un gel aqueux ou hydroalcoolique ou huileux (anhydre), d'une poudre libre ou compactée à utiliser telle quelle ou à incorporer dans un milieu physiologiquement acceptable (excipient), ou encore de microcapsules ou microparticules, ou de dispersions vésiculaires de type ionique

et/ou non ionique.
On peut également envisager une composition sous la forme d'une mousse ou encore sous forme de composition pour aérosol comprenant également un agent propulseur sous pression.

En particulier, la composition selon l'invention peut être une composition capillaire, susceptible d'être appliquée sur le cuir chevelu ou les cheveux, et peut se présenter sous forme d'une lotion de soin capillaire, par exemple d'application journalière ou bihebdomadaire, d'un shampooing ou d'un après-shampooing capillaire, en particulier d'application bihebdomadaire ou hebdomadaire, d'un savon liquide ou solide de nettoyage du cuir chevelu d'application journalière, d'un produit de mise en forme de la coiffure (laque, produit pour mise en pli, gel coiffant), d'un masque traitant, d'une crème ou d'un gel moussant de nettoyage des cheveux. Elle peut encore se présenter sous forme de teinture ou de mascara capillaire à appliquer au pinceau ou au peigne.
Pour une application sur les cils ou les poils, la composition selon l'invention peut se présenter sous forme d'un mascara, pigmenté ou non, à appliquer à la brosse sur les cils ou encore sur les poils de barbe ou de moustache.
Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention se présente sous forme de crème ou lotion capillaire, de shampooing, d'après-shampooing capillaire, ou de mascara capillaire ou pour cils.

Les quantités des différents constituants de la composition selon l'invention sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés. En outre, cette composition est préparée selon les méthodes usuelles. Elle peut ainsi se présenter sous forme d'une lotion, sérum, lait, crème H/E ou E/H, gel, onguent, pommade, poudre, baume, patch, tampon imbibé, savon, pain, mousse.

Lorsque la composition est une émulsion, la proportion de la phase grasse peut aller de 2 à 80% en poids, de préférence de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.
La phase grasse peut contenir des composés gras ou huileux, liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (1 atm), généralement appelés huiles. Ces huiles peuvent être compatibles ou non entre elles et former une phase grasse liquide macroscopiquement homogène ou un système bi- ou triphasique.
La phase grasse peut, en plus des huiles, contenir des cires, des gommes, des polymères lipophiles, des produits "pâteux" ou visqueux contenant des parties solides et des parties liquides.

La phase aqueuse est ajustée en fonction de la teneur en phase grasse et en composé(s) de formule (I) ainsi que de celle des éventuels ingrédients additionnels, pour obtenir 100% en poids. En pratique la phase aqueuse représente de

préférence 5 à 99,9% en poids.
La phase aqueuse contient de l'eau et éventuellement un solvant organique miscible en toute proportion à l'eau comme les alcools inférieurs en C_1 à C_8 tel que l'éthanol, l'isopropanol, les polyols comme le propylène glycol, le glycérol, le sorbitol ou encore l'acétone.

Les émulsionnants et les coémulsionnants utilisés dans la composition sous forme d'émulsion peuvent être choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine cosmétique ou pharmaceutique. L'émulsionnant et/ou le coémulsionnant sont de préférence présents dans la composition en une proportion allant de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, mieux de 1 à 8%. Leur nature est, en outre, fonction du sens de l'émulsion. L'émulsion peut, en outre, comprendre des vésicules lipidiques et notamment des liposomes.

Lorsque la composition est une solution ou un gel huileux, la phase grasse peut représenter plus de 90% du poids total de la composition.

Avantageusement, pour une application capillaire, la composition est une solution ou suspension aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, et mieux une solution ou une suspension eau/éthanol. La fraction alcoolique peut représenter de 5% à 99,9% et mieux de 8% à 80%.
Pour une application mascara, la composition est de préférence une dispersion de cire-dans-eau ou de cire-dans-huile, une huile gélifiée ou un gel aqueux, pigmenté ou non.

Dans un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention peut comprendre au moins une vitamine B et/ou un de ses analogues ou dérivés.
Par vitamine B, on entend au moins l'une des vitamines appartenant à ce groupe, à savoir la vitamine B1 ou thiamine; la vitamine B2 ou riboflavine; la vitamine B3 (ou vitamine PP) ou niacine ou niacinamide; la vitamine B5 ou acide pantothénique; la vitamine B6 ou pyridoxine; la vitamine B8 (ou vitamine H) ou biotine; la vitamine B9 ou acide folique, et la vitamine B12 ou cyanocobalamine.
Comme analogues ou dérivés de vitamine B, on peut notamment citer les sels correspondants, comme le pantothénate de calcium, les pro-vitamines B comme le panthénol, qui est l'alcool analogue de la vitamine B5, encore appelé provitamine B5; on peut également citer les éthers et les esters correspondants, comme le panthényl éthyl éther, le panthényl éthyl éther acétate et le panthényl triacétate.
On peut bien évidemment utiliser un mélange de ces différents composés.
Préférentiellement, la vitamine B susceptible d'être employée dans le cadre de l'invention est choisie parmi la vitamine B3, la vitamine B5, la vitamine B6 et la vitamine B8, ou l'un de leurs analogues ou dérivés, et notamment le pantothénate de calcium, le panthénol, le panthényl éthyl éther, le panthényl éthyl éther acétate

et le panthényl triacétate; ainsi que leurs mélanges.
De préférence, la composition selon l'invention comprend la ou les vitamines B, analogue(s) et/ou dérivé(s) en une quantité comprise entre 0,001 et 5% en poids, notamment 0,005 et 2% en poids, encore mieux entre 0,01 et 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, choisis par exemple parmi les gélifiants ou épaississants hydrophiles ou lipophiles, les additifs hydrophiles ou lipophiles, les conservateurs, les antioxydants (caroténoïdes), les parfums, les charges, les absorbeurs d'odeurs, les électrolytes, les neutralisants, les agents bloqueurs d'U.V. comme les filtres solaires, les polymères filmogènes différents des polymères fixants, les actifs cosmétiques comme les vitamines; les matières colorantes, solubles ou non dans le milieu. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine cosmétique, par exemple de 0,01 à 20%, mieux de 0,1 à 10% du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase grasse, dans la phase aqueuse et/ou dans les vésicules lipidiques et notamment des liposomes.

Comme huiles ou cires susceptibles d'être employées, on peut citer les huiles minérales (huile de vaseline, isoparaffine hydrogénée), les huiles végétales (fraction liquide du beurre de karité, huile de tournesol, de soja, de germes de blé), les huiles animales (perhydrosqualène), les huiles de synthèse (huile de Purcellin, esters d'acide gras), les huiles ou cires siliconées (polydiméthylsiloxanes linéaires ou cycliques, cyclométhicone, phényltriméthicone), les huiles fluorées (perfluoropolyéthers), les cires d'abeille, de Candellila, de riz, de carnauba, de paraffine ou de polyéthylène. On peut également citer des alcools gras et des acides gras (acide stéarique, linoléique, linolénique par exemple).

Comme émulsionnants utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple les alcools gras oxyéthylénés, le stéarate ou laurate de glycérol, le stéarate ou oléate de sorbitol polyoxyéthyléné (par exemple le polysorbate 60 et le mélange de PEG-6/PEG-32/Glycol Stéarate vendu sous la dénomination de Tefose® 63 par la société Gattefosse), les (alkyl)diméthicones copolyol.

Comme gélifiants hydrophiles utilisables dans l'invention, on peut citer les polymères carboxyvinyliques (carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides tels que l'hydroxypropylcellulose, les gommes naturelles et les argiles, et, comme gélifiants lipophiles, on peut citer les argiles modifiées comme les Bentones, les sels métalliques d'acides gras comme les stéarates d'aluminium, la silice traitée hydrophobe, l'éthylcellulose et leurs mélanges.

La composition peut comprendre d'autres actifs qui peuvent être hydrophiles, comme les protéines ou les hydrolysats de protéine, les acides aminés, les polyols, l'urée, l'allantoïne, les sucres et les dérivés de sucre, les vitamines hydrosolubles, les extraits végétaux, ces extraits pouvant alors contenir ou non des isoflavones; ou qui peuvent être lipophiles, comme le rétinol (vitamine A) et ses dérivés notamment ester (palmitate), le tocophérol (vitamine E) et ses dérivés, notamment ester (acétate palmitate), les acides gras essentiels comme les acides eicosatétraénoïque et eicosatriénoïque ou leurs esters et amides, les céramides, les huiles essentielles, les esters des hydroxyacides, les phospholipides comme la lécithine; ou qui peuvent être solubles dans des solvants alcooliques comme les lactones (kawaïne); et leurs mélanges.

Elle peut également comprendre des actifs additionnels notamment ceux favorisant la repousse des fibres kératiniques humaines et/ou limitant leur chute. On peut notamment citer, seul ou en mélange :

- les agents antibactériens; les antiparasitaires, les antifongiques;
- les extraits de micro-organismes notamment les extraits bactériens ;
- les agents modulant la différenciation et/ou la prolifération cutanée tels que l'acide rétinoïque et ses isomères, le rétinol et ses esters, la vitamine D et ses dérivés, les œstrogènes tels que l'œstradiol ;
- les agents modulant l'adhésion bactérienne sur la peau et /ou les muqueuses tels que le miel, notamment le miel d'acacias et certains dérivés de sucres ;
- l'acide acétylsalicylique, l'acétaminophène ou l'acide glycyrrhétinique, l'α-bisabolol;
- les agents kératolytiques tels que les acides alpha- et bêta-hydroxycarboxyliques ou bêta-cétocarboxyliques, leurs sels, amides ou esters, les lactones et leurs sels correspondants, et plus particulièrement les hydroxyacides tels que l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide salicylique, l'acide citrique et de manière générale les acides de fruits, les dérivés de l'acide salicylique tels que ceux porteurs d'un radical alcanoyle ayant de 2 à 12 atomes de carbone en position 5 du cycle benzénique comme l'acide n-octanoyl-5-salicylique ;
- les agents anti-radicaux libres tels que l'alpha-tocophérol ou ses esters, les superoxyde dismutases, certains chélatants de métaux ou l'acide ascorbique et ses esters ;
- les anti-séborrhéiques;
- les antipelliculaires comme l'octopirox ou la pyrithione de zinc ;
- les agents diminuant la chute des cheveux comme l'aminexil, le 6-O-[(9Z,12Z)-octadéca-9,12-diènoyl]hexapyranose; les dérivés de pyrimidine, comme le 2,4-diamino 6-pipéridinopyrimidine 3-oxyde ou "minoxidil" décrit dans les brevets US4139619 et US4596812.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des substances telles que les antagonistes de substance P, de CGRP ou de bradykinine et les inhibiteurs de NO-synthase, composés décrits comme étant actifs dans le traitement

des peaux sensibles et comme présentant des effets anti-irritants, en particulier vis-à-vis de composés irritants éventuellement présents dans les compositions.

La composition selon l'invention, en particulier cosmétique, peut être appliquée sur les zones alopéciques du cuir chevelu et des cheveux, éventuellement laissée en contact plusieurs heures et/ou éventuellement rincée.
On peut, par exemple, appliquer la composition selon l'invention le soir, garder celle-ci en contact toute la nuit et éventuellement effectuer un shampooing le matin. Ces applications peuvent être renouvelées quotidiennement pendant un ou plusieurs mois suivant les individus.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques humaines, notamment des cheveux et/ou de la peau, y compris le cuir chevelu, dans lequel on applique sur lesdites matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, et éventuellement à rincer lesdites matières kératiniques.
Plus spécialement, ledit procédé est un procédé de soin cosmétique des cheveux et/ou du cuir chevelu, en vue d'améliorer leur état et/ou leur aspect.
Ce procédé de traitement présente bien les caractéristiques d'un procédé cosmétique dans la mesure où il permet d'améliorer l'esthétique des matières, notamment des fibres, kératiniques humaines en leur donnant une plus grande vigueur, un aspect amélioré (apport de conditionnement), une plus grande facilité de manipulation (étalement, répartition) et de coiffage.

L'invention est décrite plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1

On prépare la composition suivante (% en poids, MA = matière active):

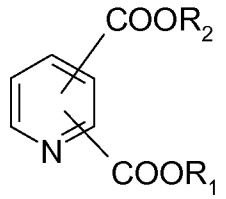
- diéthyl ester d'acide pyridine-2,4-dicarboxylique (nom INCI : DIETHYLLUTIDINATE)	5%
- Polyquaternium 11 (copolymère vinylpyrrolidone/ méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé)	0,02% MA
- éthanol	56,5%
- acide citrique	qs pH = 5,5
- eau	qsp 100%

Cette lotion est limpide et stable dans le temps (au moins 2 mois, à 25°C ou 45°C).

Appliquée raie par raie sur le cuir chevelu, cette lotion présente de bonnes qualités d'usage en favorisant la distribution et la répartition des actifs sur le cuir chevelu. Elle présente également de bonnes performances cosmétiques. Les cheveux sont soyeux et légers, la chevelure est disciplinée et facile à coiffer.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant :
- (i) au moins un composé de formule générale (I), ou l'un de ses sels :



(I)

dans laquelle R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique en C_1-C_{18}, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (alkyle notamment); ou un radical aryle en C6-C18;
lesdits radicaux hydrocarboné aliphatique ou aryle étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes choisis parmi OH, NH_2, -OR, -OCOR et -NHR avec R représentant un groupement alkyle en C_1-C_{18},
l'un au moins des groupements R1 et R2 étant différent d'un atome d'hydrogène; et
- (ii) au moins un polymère fixant.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les substituants $COOR_1$ et $COOR_2$ sont respectivement en position 2 et 3, ou 2 et 4 du noyau pyridine; préférentiellement en position 2 et 4.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle R1 et R2 sont identiques.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle R1 et R2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique saturé, notamment alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{18}, mieux en C1-C10, voire en C1-C6, éventuellement substitué par un groupe alcoxy ou acyloxy (OR ou OCOR avec R désignant un radical alkyle en C1-C18), l'un au moins des groupements R1 et R2 étant différent d'un atome d'hydrogène.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle R_1 et R_2 sont identiques et représentent un radical alkyl saturé et linéaire en C1-C18, de préférence en C1-C10, et encore mieux en C1-C6; et tout particulièrement un radical éthyle.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant comme composé de formule (I), l'un des composés suivants :
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de diméthyle,

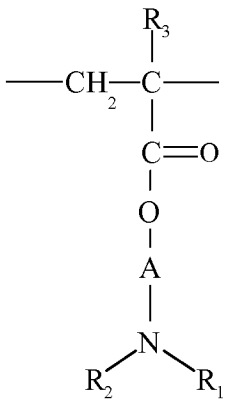
- le pyridine-2,3-dicarboxylate de diméthyle,
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de diéthyle,
- le pyridine-2,3-dicarboxylate de diéthyle,
- le pyridine-2,5-dicarboxylate de diéthyle,
- le pyridine-2,5-dicarboxylate de diméthyle,
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de diisopropyle,
- le pyridine-2,4-dicarboxylate de di(acétyloxyméthyle) (dérivé de formule (I) tel que R_1 et R_2 représentent $-CH_2-O-COCH_3$),

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont présents en une quantité comprise entre 0,001 et 10% en poids, notamment de 0,01 à 5% poids, par rapport au poids total de la composition.

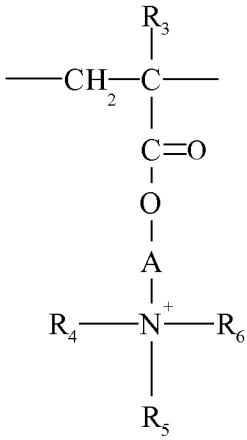
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère fixant est choisi parmi les polymères fixants anioniques, cationiques, amphotères, non ioniques, ainsi que leurs mélanges.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère fixant est choisi parmi les polymères fixants anioniques, et de préférence parmi les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels; les copolymères d'acide crotonique; les copolymères d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C4-C8; les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates; les homopolymères et copolymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphtalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique; les polyesters sulfoniques; les polyuréthannes anioniques et les polymères siliconés greffés anioniques.

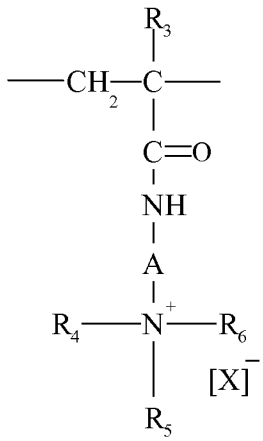
10. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le polymère fixant est choisi parmi les polymères fixants cationiques, et de préférence parmi :
- les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:

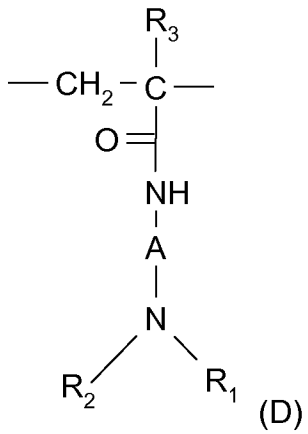

(A)

,


(B)

ou


(C)



(D)

dans lesquelles:

R3 désigne un atome d'hydrogène ou un radical 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 radical benzyle;

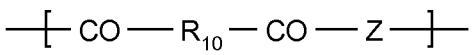
R1 et R2, identiques ou différents, représentent chacun un atome hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure ;

- les dérivés de gomme de guar cationiques, de préférence à ammonium quaternaire ; les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole; les chitosanes ou leurs sels; les dérivés de cellulose cationiques; les polyuréthannes cationiques.

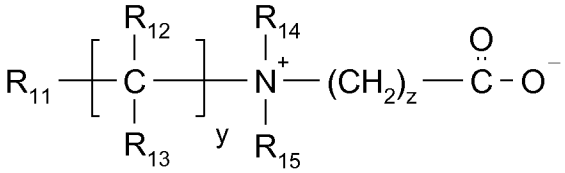
11. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le polymère fixant est choisi parmi les polymères fixants amphotères, et de préférence parmi :

- les polyaminoamides réticulés et acylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



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 atomes 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

- les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule :



dans laquelle R11 désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un grou-

pement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R12 et R13 représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle, R14 et R15 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R14 et R15 ne dépasse pas 10.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le polymère fixant est choisi parmi les polymères fixants non ioniques, et de préférence parmi les polyalkyloxazolines ; les homopolymères d'acétate de vinyle ; les copolymères d'acétate de vinyle ; les homopolymères et copolymères d'esters acryliques ; les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique ; les homopolymères et copolymères de styrène ; les polyamides ; les homopolymères et copolymères de vinyllactame; les polyuréthannes non ioniques, les polymères siliconés greffés non ioniques.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère fixant est choisi parmi les polymères comprenant à titre de monomère de la vinylpyrrolidone, notamment les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non.

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères fixants sont présents en une quantité comprise entre 0,01 et 10% en poids, notamment 0,01 et 5% en poids, encore mieux entre 0,015 et 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

15. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre au moins une vitamine B et/ou un de ses analogues ou dérivés; et notamment choisi parmi la vitamine B3, la vitamine B5, la vitamine B6 et la vitamine B8, ou l'un de leurs analogues ou dérivés, et plus particulièrement parmi le pantothénate de calcium, le panthénol, le panthényl éthyl éther, le panthényl éthyl éther acétate et le panthényl triacétate, ainsi que leurs mélanges.

16. Composition selon la revendication 15, comprenant la ou les vitamines B, analogue(s) et/ou dérivé(s) en une quantité comprise entre 0,001 et 5% en poids, notamment 0,005 et 2% en poids, encore mieux entre 0,01 et 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme d'une composition cosmétique capillaire, telle qu'une lotion de soin capillaire, d'un shampooing ou d'un après-shampooing capillaire, d'un savon liquide ou solide de nettoyage du cuir chevelu, d'un produit de mise en forme de la coiffure, d'un masque traitant, d'une crème ou d'un gel moussant de nettoyage des cheveux.

18. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques humaines, notamment des cheveux et/ou du cuir chevelu, dans lequel on applique sur lesdites matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 1 à 17, et éventuellement à rincer lesdites matières kératiniques.

19. Procédé selon la revendication 18, ledit procédé étant un procédé de soin cosmétique des cheveux et/ou du cuir chevelu, en vue d'améliorer leur état et/ou leur aspect.

20. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 17 pour induire et/ou stimuler la croissance des fibres kératiniques humaines et/ou freiner leur chute et/ou augmenter leur densité.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61K8/49 A61Q5/00 A61Q7/00 A61K8/81 A61Q5/02
A61Q5/06 A61Q5/12 A61K8/84
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, EMBL, INSPEC, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 352 629 A1 (L'OREAL) 15 October 2003 (2003-10-15) cited in the application paragraph [0001] - paragraph [0004] paragraph [0010] - paragraph [0011] paragraph [0014] paragraph [0027] paragraph [0039] - paragraph [0048] claims; examples	1-18
Y	DE 10 2006 050398 A1 (HENKEL) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraph [0004] - paragraph [0014] paragraph [0218] - paragraph [0232] example 1 claims	1-18

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 August 2013	14/08/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Irwin, Lucy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051364

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/066010 A1 (COGNIS) 14 August 2003 (2003-08-14) page 1, line 1 - page 6, line 8 claims	1-18
Y	EP 0 489 581 A2 (UNILEVER) 10 June 1992 (1992-06-10) page 4, line 3 - page 5, line 44 page 10, line 33 - line 56 claims 1-10	1-18
Y	WO 2007/061169 A1 (AMOREPACIFIC) 31 May 2007 (2007-05-31) page 1, line 6 - line 12 page 4, line 8 - line 7 claims; examples	15,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2013/051364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1352629 A1	15-10-2003	AT 513588 T	15-07-2011
		EP 1352629 A1	15-10-2003
		ES 2366609 T3	21-10-2011
		FR 2838336 A1	17-10-2003
		JP 4433370 B2	17-03-2010
		JP 2003300841 A	21-10-2003
DE 102006050398 A1	24-04-2008	DE 102006050398 A1	24-04-2008
		EP 2054020 A1	06-05-2009
		WO 2008046676 A1	24-04-2008
WO 03066010 A1	14-08-2003	DE 10205298 A1	21-08-2003
		WO 03066010 A1	14-08-2003
EP 0489581 A2	10-06-1992	AU 648841 B2	05-05-1994
		AU 8837691 A	11-06-1992
		BR 9105260 A	18-08-1992
		CA 2056746 A1	05-06-1992
		EP 0489581 A2	10-06-1992
		JP H04290814 A	15-10-1992
		ZA 9109567 A	04-06-1993
WO 2007061169 A1	31-05-2007	KR 20070065950 A	27-06-2007
		WO 2007061169 A1	31-05-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051364

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. A61K8/49 A61Q5/00 A61Q7/00 A61K8/81 A61Q5/02
A61Q5/06 A61Q5/12 A61K8/84
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
A61K A61Q

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, EMBL, INSPEC, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 352 629 A1 (L'OREAL) 15 octobre 2003 (2003-10-15) cité dans la demande alinéa [0001] - alinéa [0004] alinéa [0010] - alinéa [0011] alinéa [0014] alinéa [0027] alinéa [0039] - alinéa [0048] revendications; exemples -----	1-18
Y	DE 10 2006 050398 A1 (HENKEL) 24 avril 2008 (2008-04-24) alinéa [0004] - alinéa [0014] alinéa [0218] - alinéa [0232] exemple 1 revendications -----	1-18

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 août 2013	14/08/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Irwin, Lucy

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051364

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 03/066010 A1 (COGNIS) 14 août 2003 (2003-08-14) page 1, ligne 1 - page 6, ligne 8 revendications -----	1-18
Y	EP 0 489 581 A2 (UNILEVER) 10 juin 1992 (1992-06-10) page 4, ligne 3 - page 5, ligne 44 page 10, ligne 33 - ligne 56 revendications 1-10 -----	1-18
Y	WO 2007/061169 A1 (AMOREPACIFIC) 31 mai 2007 (2007-05-31) page 1, ligne 6 - ligne 12 page 4, ligne 8 - ligne 7 revendications; exemples -----	15,16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2013/051364

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1352629 A1	15-10-2003	AT 513588 T	15-07-2011
		EP 1352629 A1	15-10-2003
		ES 2366609 T3	21-10-2011
		FR 2838336 A1	17-10-2003
		JP 4433370 B2	17-03-2010
		JP 2003300841 A	21-10-2003
DE 102006050398 A1	24-04-2008	DE 102006050398 A1	24-04-2008
		EP 2054020 A1	06-05-2009
		WO 2008046676 A1	24-04-2008
WO 03066010 A1	14-08-2003	DE 10205298 A1	21-08-2003
		WO 03066010 A1	14-08-2003
EP 0489581 A2	10-06-1992	AU 648841 B2	05-05-1994
		AU 8837691 A	11-06-1992
		BR 9105260 A	18-08-1992
		CA 2056746 A1	05-06-1992
		EP 0489581 A2	10-06-1992
		JP H04290814 A	15-10-1992
		ZA 9109567 A	04-06-1993
WO 2007061169 A1	31-05-2007	KR 20070065950 A	27-06-2007
		WO 2007061169 A1	31-05-2007