

Brevet N° **85589**
 du **12 octobre 1984**
 Titre délivré : **11 JUIN 1986**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société anonyme dite: L'OREAL S.A., 18, rue Royale 75008 (1)
 Paris, France, représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat-
 avoué à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en (2)
 qualité de mandataire

dépose(nt) ce douze octobre 1980 quatre-vingt-quatre (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Compositions cosmétiques détergentes"

A61K/CMD

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 9 octobre 1984
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 12 octobre 1984.
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6) // déposée(s) en (7) // le // (8)
 au nom de // (9)
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)
 11a, boulevard Joseph II (10)
 sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit (11) mois.
 Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

12 octobre 1984

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 ip. d.

A 63067

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu, rep. en // agissant en qualité de // — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresse — (6) brevet certifié d'authenticité, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant original — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois

24968

1577/84 - GD/LF

337 Lu.

Société Anonyme dite : L'OREAL

Compositions cosmétiques détergentes.

Invention de

Compositions cosmétiques détergentes.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions cosmétiques détergentes stables contenant un savon et des composés cationiques.

5 Il est bien connu d'utiliser dans des compositions cosmétiques détergentes telles que des shampooings, des agents tensio-actifs cationiques ou des polymères cationiques. Ces agents tensio-actifs cationiques contribuent généralement à apporter des propriétés de démêlage, de douceur, de brillance aux cheveux mais ont tendance à les alourdir.

10 Les polymères cationiques présentent également des propriétés intéressantes et contribuent généralement à améliorer les propriétés démêlantes. L'utilisation de tels polymères donne cependant dans certains cas, trop de texture et de corps aux cheveux les rendant ainsi gaînés, durcis ou poisseux.

On connaît par ailleurs les agents tensio-actifs anioniques et leur
15 utilisation dans les compositions cosmétiques détergentes telles que des shampooings.

On a également utilisé, dans des processus de lavage à plusieurs étapes, des shampooings contenant un agent tensio-actif anionique puis une composition de rinçage ou "rinse" contenant un ou plusieurs composés cationiques.

20 On a cependant constaté que l'on ne pouvait associer sans problème des agents tensio-actifs anioniques avec des composés cationiques car une telle association donnait lieu généralement à des produits insolubles dans l'eau ou instables en raison de l'incompatibilité des agents tensio-actifs anioniques et des composés cationiques.

25 La demanderesse a découvert qu'il était possible de préparer une seule composition stable, détergente et traitante et ne présentant pas les inconvénients précités, en associant dans une même composition un agent tensio-actif anionique particulier choisi parmi les savons et une association de composés cationiques.

30 L'invention a donc pour objet des compositions cosmétiques détergentes stables au stockage contenant en milieu aqueux un savon et des composés cationiques.

L'invention a également pour objet un procédé de lavage mettant en oeuvre de telles compositions.



D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

La composition cosmétique détergente, stable au stockage, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable un savon, un polymère cationique siliconé, un agent tensio-actif cationique et un polymère cationique choisi parmi les polysaccharides cationiques et les cyclopolymères cationiques.

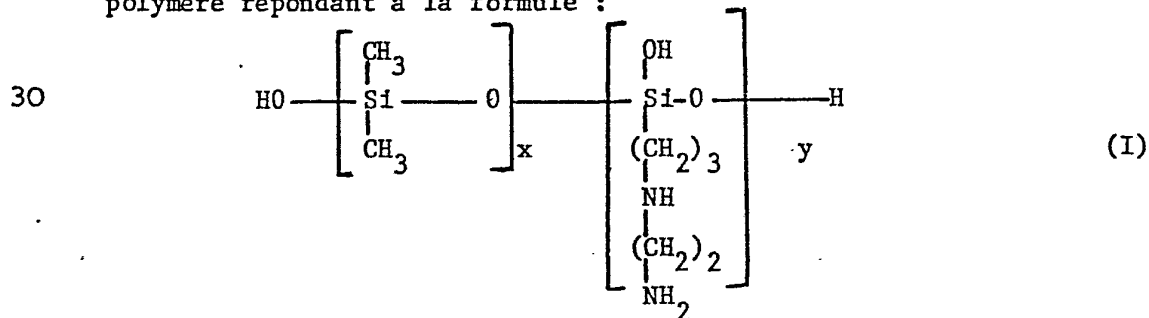
Les savons utilisés conformément à l'invention sont choisis parmi les sels alcalins, les sels d'alcanolamines (tels que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'amino-2-méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1-3, la tri-isopropanolamine) des acides gras en $C_{12}-C_{18}$ dont la chaîne grasse est saturée ou insaturée. Parmi les acides gras, on peut citer plus particulièrement les acides laurique, palmitique ou oléique.

Les savons particulièrement préférés sont les sels de triéthanolamine ou d'amino-2-méthyl-2-propanol-1 des acides laurique, palmitique ou oléique.

Les polymères cationiques siliconés utilisés conformément à l'invention, sont des polysiloxanes dont un ou plusieurs des atomes de silicium de la chaîne porte(nt) un groupement amino aliphatique dont le groupement amine est primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. L'expression "amino aliphatique" englobe les radicaux aminoalkyle ou amino-hydroxyalkyle dont la chaîne alkyle peut être interrompue par des atomes d'azote ou d'oxygène.

Des polymères cationiques siliconés sont décrits notamment dans le dictionnaire CTFA (3e édition 1982 publié par The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Inc.).

Parmi les polymères cationiques siliconés préférés on peut citer le polymère répondant à la formule :



dans laquelle x et y sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, le poids moléculaire moyen étant approximativement compris entre 5 000 et 10 000. Ce polymère est encore dénommé "Amodiméthicone".

D'autres polymères cationiques siliconés utilisables conformément à l'invention répondent à la formule :

$(R_1)_a G_{3-a} - Si_2 O Si G_2)_n - (OSi G_b (R_1)_{2-b})_m - O - Si G_{3-a} (R_1)_a$
 dans laquelle G est choisi dans le groupe formé par hydrogène, phényle, OH,
 alkyle en C_1-C_8 et de préférence méthyle;

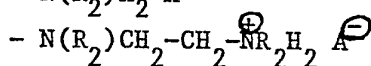
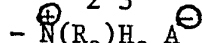
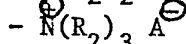
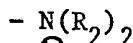
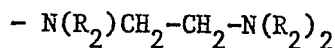
a désigne 0 ou un nombre entier de 1 à 3 et de préférence est égal à 0;

b désigne 0 ou 1 et de préférence égal à 1;

la somme $n + m$ est un nombre de 1 à 2 000 et de préférence de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et de préférence de 49 à 149 et m

pouvant désigner un nombre entier de 1 à 2 000 et de préférence de 1 à 10;

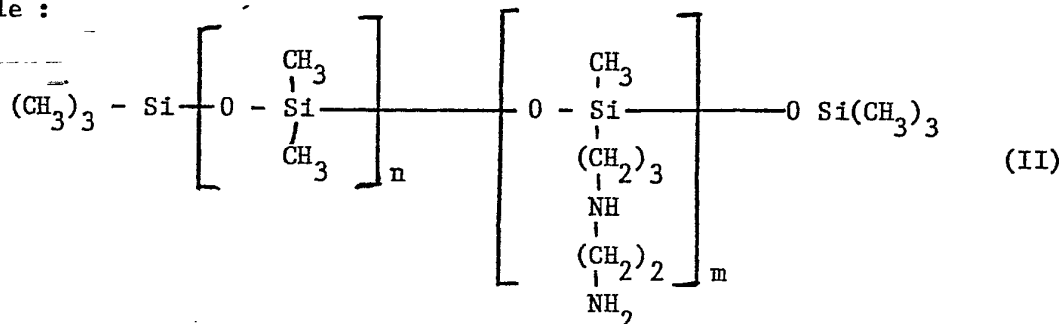
R_1 est un radical monovalent de formule $C_q H_{2q} L$ dans laquelle q est un nombre entier de 2 à 8 et L est choisi parmi les groupements :



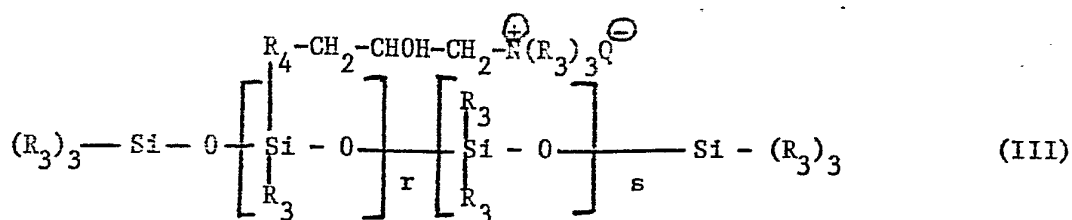
dans lesquels R_2 est choisi dans le groupe formé par hydrogène, phényle, benzyle, un radical hydrocarboné saturé de préférence, un radical alkyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone et A^- représente un ion halogénure.

Ces composés sont décrits plus en détail dans la demande de brevet européen EP 95 238. Un polymère particulièrement préféré correspondant à cette formule est le polymère dénommé "triméthylsilylamodiméthicone" de

formule :



D'autres polymères cationiques siliconés utilisables conformément à l'invention répondent à la formule :



5 dans laquelle R_3 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement un radical alkyle ou alkényle tel que méthyle;

R_4 désigne un radical hydrocarboné tel que de préférence un radical alkylène en C_1-C_{18} ou un radical alkylèneoxy en C_1-C_{18} et de préférence en C_1-C_8 ;

10 $Q^\ominus$ est un ion halogénure, de préférence chlorure;

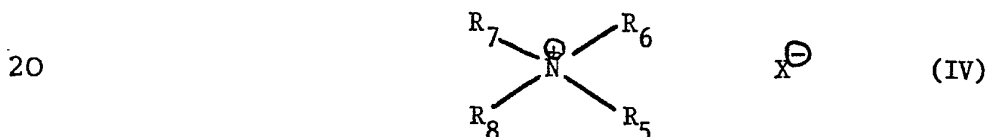
r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 de préférence de 2 à 8;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et de préférence de 20 à 50.

Ces composés sont décrits plus en détail dans le brevet US 4 185 017.

15 Un polymère particulièrement préféré de cette classe est celui vendu par la Société UNION CARBIDE sous le nom "UCAR SILICONE ALE 56".

Les agents tensio-actifs cationiques, utilisés conformément à l'invention, sont choisis parmi les composés répondant à la formule :



dans laquelle :

(1) R_5 et R_6 désignent méthyle, R_7 et R_8 pouvant avoir dans ce cas les significations suivantes :

25 i) R_7 et R_8 désignent un radical aliphatique linéaire de préférence un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, un radical aliphatique dérivé d'acides gras de suif, contenant de 14 à 22 atomes de carbone,

ii) ou bien R_7 désigne un radical aliphatique linéaire et de préférence un radical alkyle ayant 14 à 22 atomes de carbone et R_8 désigne méthyle ou

30 benzyle,

iii) ou bien R_7 désigne un radical alkylamidopropyl (alkyle en $C_{14}-C_{22}$) et R_8 désigne un groupe alkylacétate (alkyle en $C_{12}-C_{16}$),

iv) ou bien R_7 désigne un radical δ -gluconamidopropyl ou alkyle en $C_{16}-C_{18}$ et R_8 désigne hydroxyéthyle.

$X^{\ominus}$ désigne un anion tel qu'un ion halogénure ou méthosulfate.

(2) R_5 désigne un groupement alkylamidoéthyle et/ou alcénylamidoéthyle où le radical alkyle contenant de 14 à 22 atomes de carbone dérive des acides gras de suif et R_6 et R_7 forment avec l'atome d'azote un hétérocycle 2-alkyle (dérivé des acides gras du suif) 4,5-dihydroimidazole,

R_8 désigne méthyle

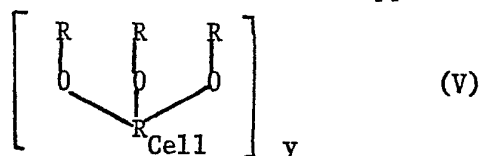
$X^{\ominus}$ désigne un ion méthosulfate.

(3) R_5 , R_6 et R_7 forment avec l'atome d'azote un hétérocycle aromatique et R_8 désigne un radical alcoyle en $C_{14}-C_{18}$, $X^{\ominus}$ désigne un anion halogénure.

Parmi les agents tensio-actif cationiques préférés, on peut citer : le chlorure de diméthyl stéaryl benzyl ammonium, le chlorure de triméthyl alkyl ($C_{20}-C_{22}$) ammonium encore vendu sous la dénomination "GENAMINE KDM-F" par la Société HOECHST, le chlorure de cétyle pyridinium, le chlorure de diméthyl dialkyl ($C_{12}-C_{14}$) ammonium, le chlorure de diméthyl δ -gluconamidopropyl hydroxyéthyl ammonium vendu sous la dénomination CERAPHYL 60 de VAN DYK.

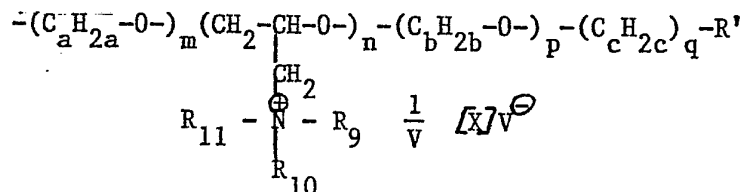
Les polysaccharides cationiques utilisés de préférence conformément à l'invention ont un poids moléculaire de 10 000 à 3 millions et sont choisis parmi :

1°) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire répondant à la formule développée :



où R_{Cell} est le reste d'un motif anhydroglucose,

y est un nombre valant environ 50 à environ 20 000 et chaque R représente individuellement un substituant qui est un groupe de formule générale :



où

a est un nombre entier valant 2 ou 3;

b est un nombre entier valant 2 ou 3;

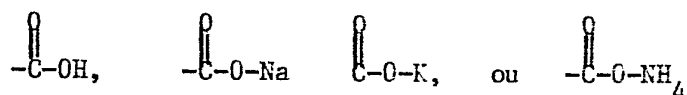
c est un nombre entier valant 1 à 3;

m est un nombre entier valant 0 à 10;

n est un nombre entier valant 0 à 3;

p est un nombre entier valant 0 à 10;

q est un nombre entier valant 0 ou 1; R' est un atome d'hydrogène ou un radical de formule :



étant bien entendu que lorsque q est égal à zéro R' représente -H;

R₉, R₁₀ et R₁₁, pris individuellement, représentent chacun un radical alkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, cycloalkyle, alcoxyalkyle ou alcoxyaryle, chacun des radicaux R₉, R₁₀ et R₁₁ pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, étant bien entendu que lorsqu'il s'agit d'un radical alcoxyalkyle il y a au moins 2 atomes de carbone qui séparent l'atome d'oxygène de l'atome d'azote, et étant encore bien entendu que le nombre total des atomes de carbone présents dans les radicaux représentés par R₉, R₁₀ et R₁₁ est compris entre 3 et 12; R₉, R₁₀ et R₁₁ pris ensemble, peuvent représenter avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés l'un des radicaux suivants : pyridine, δ -méthylpyridine, 3,5-diméthylpyridine, 2,4,6-triméthylpyridine, N-méthylpipéridine, N-éthyl-pipéridine, N-méthyl-morpholine ou N-éthyl-morpholine;

X est un anion; V est un nombre entier égal à la valence de X; la valeur moyenne de n par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est comprise entre 0,01 et environ 1, et la valeur moyenne de (m+n+p+q) par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est comprise entre environ 0,01 et environ 4.

Les polymères plus particulièrement préférés sont ceux répondant à la formule (V) ci-dessus dans laquelle a et b sont égaux à 2, q est égal à 0, m, n et p ayant les valeurs susmentionnées R' désigne hydrogène, R₉, R₁₀, R₁₁ désignent méthyle. Les valeurs moyennes par motif anhydroglucosique sont de 0,35 à 0,45 pour n et 1 à 2 pour la somme m+p, X désigne chlorure.

Les éthers préférés selon l'invention ont des viscosités à 25°C de 50 à 35 000 centipoises, en solution aqueuse à 2% en poids, mesurées par la méthode ASTM D-2364-65 (viscosimètre Brookfield, modèle LVF, 30 tr/minute, broche n° 2), et ceux particulièrement préférés sont ceux vendus par la firme Union Carbide Corporation, sous les marques "JR-125", "JR-400" et

64

"JR-30M", qui désignent respectivement un polymère du type décrit ci-dessus, de viscosité égale à 125 centipoises, 400 centipoises et 30 000 centipoises; et LR tels que LR 400 et LR 30M.

2°) Un dérivé de cellulose cationique préparé selon le procédé décrit dans le brevet US 4 131 576 et qui est un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffé avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire.

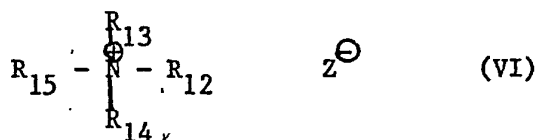
Les monomères hydrosolubles d'ammonium quaternaire sont choisis notamment parmi les sels de méthacryloyléthyl triméthylammonium, méthacrylamidopropyl triméthylammonium, diméthylallylammonium et notamment les halogénures tels que chlorures ou méthosulfates.

Les dérivés de cellulose sont choisis de préférence parmi les hydroxyalkyl-celluloses tels que des hydroxyméthyl ou hydroxyéthyl ou hydroxypropyl-celluloses.

Les produits particulièrement préférés sont ceux vendus sous la dénomination "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H100" par la Société National Starch.

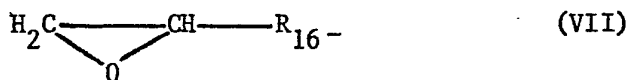
3°) Des polysaccharides cationiques décrits notamment dans les brevets américains 3 589 978 et 4 031 307.

Ces polysaccharides cationiques sont des dérivés d'ammonium quaternaire d'éthers de polygalactomannanes et notamment de gomme de guar. Les groupements ammonium quaternaire dérivent de composés de formule :



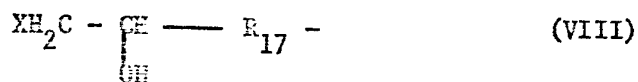
dans laquelle R_{12} , R_{13} , R_{14} sont choisis parmi des groupements alkyle, alcène, aryle, alkyle substitué par OH, aryle substitué, $Z^{\ominus}$ est un anion halogénure, sulfate ou méthosulfate, R_{15} est choisi parmi les groupements :

a) époxyalkyle de formule :



dans laquelle R_{16} est un groupement alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 3 atomes de carbone

b) halohydrine de formule :

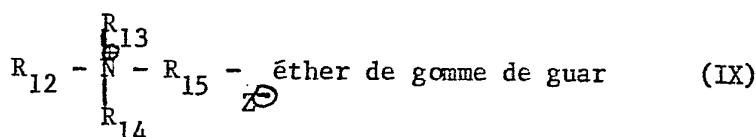


où R_{17} est un groupement alkylène de 1 à 3 atomes de carbone liné-
aire ou ramifié et X représente un atome d'halogène

c) ou bien un groupement halogénoalkyle de 1 à 6 atomes de carbone
ou halogénoalcényle de 2 à 6 atomes de carbone.

La gomme de guar a un degré de substitution de 0,01 à 3,0.

Les composés préférés répondent à la formule :

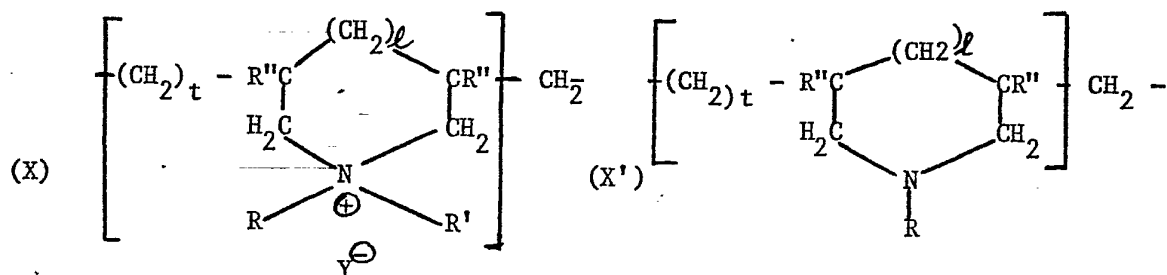


dans laquelle R_{12} , R_{13} , R_{14} désignent des groupements alkyle de 1 à 6 atomes
de carbone.

R_{15} désigne un groupement alkylène, alkylène substitué par OH en
 $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_6$
 $\text{Z}^\ominus$ étant un anion halogénure tel que $\text{Cl}^\ominus$, $\text{Br}^\ominus$ ou sulfate.

Des composés particulièrement préférés sont ceux vendus sous la dénomi-
nation "JAGUAR C 13, ou C 13S qui est le chlorure de 2-hydroxy 3-(triméthyl-
ammonio)propyléther de gomme de guar vendu par les Sociétés CELANESE ou
MEYHALL.

Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20 000 à 3 000 000
comportent des unités répondant aux formules (X) ou (X') ci-dessous :



dans lesquelles l et t sont égaux à 0 ou 1 et $l + t$ égal à 1, R'' désigne
hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un
groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxy-
alkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de
carbone, un groupement amidoalkyle inférieur et où R et R' peuvent former
conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements
hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que des copo-

lymères comportant en plus des unités de formule (X) ou (X') des unités dérivés d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y[⊖] désigne un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

5 Parmi les cyclopolymères définis ci-dessus, ceux plus particulièrement préférés sont l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu par la Société MERCK, sous la dénomination "MERQUAT 100" ayant un poids moléculaire inférieur à 100 000, et le copolymère chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000 et
10 vendu sous la dénomination de "MERQUAT 550" par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 2 080 759 et son certificat d'addition 2 190 406.

Les polymères cationiques particulièrement préférés sont les dérivés de celluloses cationiques et les produits vendus sous la dénomination
15 "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100".

Les savons utilisés dans les compositions conformes à l'invention, sont présents de préférence dans des proportions comprises entre environ 1 et 8% en poids rapport au poids total de la composition.

Les polymères cationiques siliconés susdéfinis sont utilisés dans des proportions comprises entre environ 0,05 et 2,5% en poids.
20

Les agents tensio-actifs cationiques sont utilisés de préférence dans des proportions comprises entre environ 0,1 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

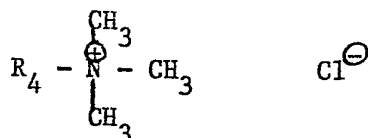
Les polymères cationiques sont utilisés de préférence dans des proportions comprises entre environ 0,05 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
25

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir, selon une réalisation préférée des agents tensio-actifs non ioniques et notamment des alcools gras ou des alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés.
30

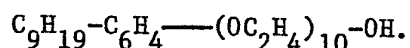
Les polymères siliconés cationiques particulièrement préférés peuvent être introduits dans les compositions conformes à l'invention sous forme d'émulsions contenant le polymère siliconé ainsi que les agents tensio-actifs non ioniques et cationiques mentionnés ci-dessus.

Des émulsions de ce type particulièrement préférées et utilisées selon l'invention, sont constituées par la composition vendue sous la dénomination commerciale d'émulsion cationique "DOW CORNING 929" (DC 929) par la Société DOW CHEMICAL COMPANY qui est une association :

- 5 a) "d'Amodiméthicone" susdéfini
b) de chlorure de triméthylalkyl(suif)ammonium répondant à la formule :



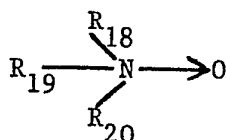
- 10 où R_4 désigne un mélange de radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant 14 à 22 atomes de carbone dérivés des acides gras du suif et
(c) de nonylphénol polyoxyéthyléné répondant à la formule :



- Une autre émulsion à base de polymères cationiques siliconés préférée
15 conformément à la présente invention, est la composition vendue sous la dénomination "DOW CORNING Q2 7224" par la Société DOW CORNING qui est une association :

- a) de triméthylsilylamodiméthicone susdéfinie
b) d'octylphénol polyoxyéthyléné de formule :
20 $\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ où $n = 40$
c) d'alcool laurique polyoxyéthyléné de formule :
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ où $n = 6$
d) de glycol.

- Selon une forme de réalisation préférée, les compositions conformes à
25 l'invention peuvent contenir en outre un oxyde d'amine grasse répondant à la formule :



- 30 dans laquelle R_{18} désigne un groupe alcoyle, alcényle, hydroxyalcoyle en $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ ou alcoyl ($\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$) amidopropyle
 R_{19} , R_{20} identiques ou différents, désignent un groupe méthyle, éthyle, propyle, hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

Un composé particulièrement préféré entrant dans cette famille, est l'oxyde de dodécyl diméthylamine (AMMONYX LO) ou l'oxyde d'alkylamido-propyl diméthylamine où le radical alkyle dérive des acides gras du coprah et vendu sous la dénomination "AMINOXYD WS 25". Ces oxydes d'amines sont présents de

5

préférence dans les proportions comprises entre 0 et 10% en poids.

Les compositions conformes à l'invention se présentent de préférence sous forme de liquide plus au moins épaissi, de gel, de crème ou conditionnées en aérosol. Elles peuvent contenir en plus de l'association définie ci-dessus, différents adjuvants habituellement utilisés en cosmétiques tels que des parfums, des agents conservateurs, des agents

10

sequestrants, des épaississants, des émulsionnants, des adoucissants, des stabilisateurs de mousse, des agents acidifiants ou alcalinisants.

Les épaississants sont choisis notamment parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, des dérivés cellulosiques tels que la méthylcellulose,

15

l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la gomme de Guar ou ses dérivés. On peut également obtenir un épaississement des compositions par mélange de polyéthylèneglycol et de stéarate ou de distéarate de polyéthylèneglycol ou par un mélange d'ester phosphorique et d'amides.

20

Ces compositions peuvent également contenir en plus, d'autres solvants cosmétiquement acceptables tel que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol, des esters d'acides gras, utilisés seuls ou en mélange. Parmi les solvants, on peut plus particulièrement mentionner les alcools inférieurs tels que l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol,

25

les polyalcools tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, les éthers de glycol tels que les mono ou diéthylène glycol alcoyl éthers.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées comme shampoings et sont dans ce cas appliquées sur des cheveux sales et mouillés.

30

Après massage de la chevelure on rince et on applique généralement une nouvelle fois le shampoing suivi d'un nouveau rinçage à l'eau.

Ces compositions peuvent également être utilisées comme shampoings adoucissants appliqués immédiatement après une teinture. Les compositions conformes à l'invention peuvent être enfin utilisées comme support de produits colorants. Dans ce cas, la composition contient en outre des colorants

35

directs choisis parmi les dérivés nitrés de la série benzénique, les colorants azoïques, anthraquinoniques, naphtaquinoniques, indoamines, indoanilines ou indophénols.

5 Ces compositions tinctoriales peuvent contenir en outre un solvant autre que l'eau dans les proportions de 0,5 à 10% en poids choisi parmi les alcools inférieurs, les glycols et éthers de glycol.

Les colorants dans cette forme de réalisation sont pris dans les proportions variant entre 0,01 et 3% en poids et de préférence entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Ces compositions tinctoriales sont appliquées sur des cheveux sales ou sur ces cheveux préalablement lavés et après un temps de pause, généralement compris entre 2 et 30 minutes et de préférence 5 à 10 minutes, sont rincés.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer la présente invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

61

Exemple 1

On prépare la composition suivante :

	- Acide laurique	3 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1	1,34 g
5	- Ethanolamide de coprah	1 g
	- Chlorure de diméthyl benzyl stéaryl ammonium vendu sous la dénomination "AMMONYX 4002" par Sté ONYX	1 g
	- Emulsion cationique DC 929 vendu par la Société DOW CHEMICAL COMPANY	1,5 g
10	- Celquat L 200	0,5 g
	- Oxyde de coprah amidopropyl diméthylamine vendu sous la dénomination "AMINOXID W535 par la Société GOLDSCHMIDT	8 g
15	- Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamino pentacétique	2 g
	- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination "JAGUAR HP60" par la Société MEYHALL	0,6 g
	- Acide tartrique q.s.p. pH 7,5	
	- Parfum conservateur qs	
20	- Eau q.s.p.	100

25 Cette composition est utilisée comme shampoing. On l'applique sur des cheveux sales et mouillés. Après lavage et massage pendant quelques minutes, on fait une deuxième application et on rince. Les cheveux sont alors très faciles à démêler. Les cheveux séchés sont souples, brillants, doux et faciles à coiffer.

Les exemples qui suivent dans les tableaux sont destinés à illustrer d'autres compositions conformes à l'invention.

TABLEAU I

Exemple n°	2	3	4	5
- Acide laurique	3 g	3 g	3 g	-
- Acide oléique	-	-	-	4,5
5 - Triéthanolamine	4,94	2,5	4,94	2,5
- Ethanolamide de coprah	1	2	1	-
- Chlorure de diméthyl benzyl stéaryl ammonium (AMMONYX 4002 de ONYX)	-	1	-	1
- Chlorure de triméthyl alkyle (C ₂₀ -C ₂₂) ammonium (GENAMINE KDM.F de HOECHST)	1	-	-	-
- Chlorure de diméthyldialkyl (C ₁₂ -C ₁₄) ammonium (NORAMIUM M2C de CECA)	-	-	1	-
- Emulsion cationique DC 929	1,71	1,5	1,71	1
- Celquat L 200	0,4	0,3	0,4	0,4
15 - Oxyde d'alkyl (coprah) amidopropyl-diméthylamine (AMINOXID WS 35 de GOLDSCHMIDT)	8,55	7,5	8,55	5
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamino pentacétique	2	2	2	2
20 - Gomme de guar hydroxypropylée (JAGUAR HP60 de MEYHALL)	0,4	0,2	0,4	-
- Acide tartrique q.s.p. pH	7,5	8	8	7,5
- Parfum, conservateur	qs	qs	qs	qs
- Eau q.s.p.	100	100	100	100

Exemple 6

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Acide laurique	2 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1	0,89 g
5	- Ethanolamide de coprah	2 g
	- AMMONYX 4002	1 g
	- Emulsion cationique DC 929	1,71 g
	- Celquat L 200	0,4 g
	- Gomme de Guar hydroxypropylée JAGUAR HP 60	0,2 g
10	- $(\beta$ hydroxyéthyl)amino-2, β , γ -dihydroxypropyloxy-5 nitrobenzène	0,09 g
	- $[(N\text{-méthylamino-3 nitro-4)phényl}] \beta$, γ -dihydroxypropyléther	0,04 g
	- Acide tartrique qs pH	8
15	- Parfum, conservateur q.s.	
	- Eau q.s.p.	100 g

20 Cette composition est utilisée comme "baume colorant". Appliquée sur des cheveux châtain clair, on obtient après 15 minutes de pose, rinçage et séchage des cheveux brillants, doux, présentant une nuance à reflets dorés, faciles à coiffer et à démêler.

Le tableau II qui suit donne d'autres exemples de réalisation de compositions conformes à l'invention utilisées également comme "baume colorant".

TABLEAU II

Exemple n°	7	8	9	10	11
- Acide laurique	2	2	2	3	2
- Amino-2 méthyl-2 pro-					
5 panol-1	0,89	0,89	0,89	1,34	0,89
- Ethanolamide de coprah	2	2	2	2	2
- AMMONYX 4002	1	-	-	1	1
- GENAMINE KDM-F	-	1	-	-	-
- Chlorure de cétyle pyri-					
10 dinium	-	-	1	-	-
- Emulsion cationique-					
DC 929	1,71	1,71	2,2	1,71	1,71
- Celquat L 200	0,4	0,4	0,7	0,4	0,4
- Gomme de Guar hydroxy-					
15 propylée JAGUAR HP60	0,2	0,2	0,1	0,7	0,2
- [(N-méthylamino-3 nitro-4)					
phényl] β , γ -dihydroxypro-					
pyl'éther	-	0,06	0,2	-	-
- Nitro-3 amino-2 phénol	0,05	-	-	0,05	-
20 - Nitro-3 amino-4 phénol	0,025	-	-	0,025	-
- (β -Hydroxyéthyl)amino-4					
nitro-3 phénol	0,01	-	0,2	0,01	0,2
- Méthylamino-1 nitro-2-					
[N-méthyl, N- β -hydroxy-					
25 éthyl] amino-4 benzène	-	0,1	-	-	0,1
- Acide tartrique q.s. pH	8	8	8	8	8
- Parfum, conservateur q.s.	-	-	-	-	-
- Eau q.s.p.	100	100	100	100	100
- Nuance (reflets)	Doré	Beige	Cuivré	Doré	Acajou

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique détergente stable au stockage caractérisée par le fait qu'elle contient en milieu aqueux cosmétiquement acceptable,

a) un savon,

b) un polymère cationique siliconé constitué par un polysiloxane dont un ou plusieurs des atomes de silicium sont substitués par un groupement amino aliphatique,

c) un agent tensio-actif cationique, et

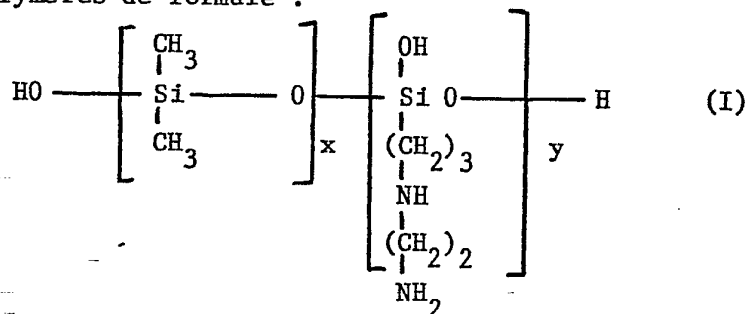
d) un polymère cationique choisi parmi les polysaccharides cationiques et les cyclopolymères cationiques.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les savons sont choisis parmi les sels alcalins, les sels d'alcanolamines des acides gras en C₁₂-C₁₈ dont la chaîne grasse est saturée ou insaturée.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les savons sont choisis parmi les sels des acides laurique, palmitique ou oléique.

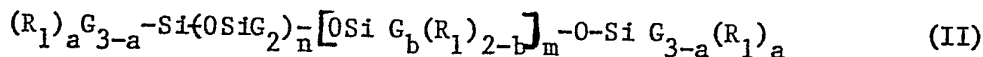
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les polymères cationiques siliconés sont choisis parmi :

i) les polymères de formule :



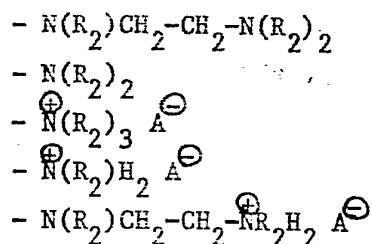
dans laquelle x et y sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire qui est compris approximativement entre 5 000 et 10 000,

ii) Les polymères de formule :



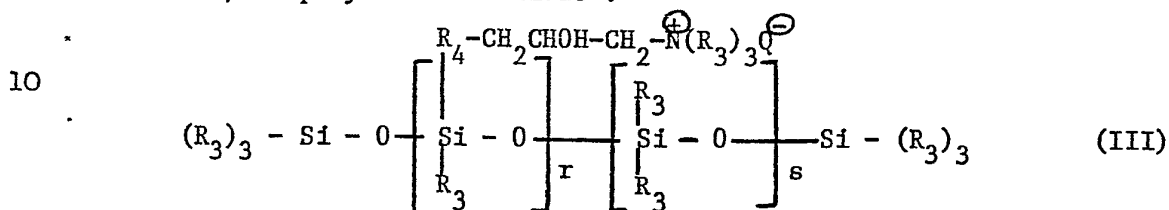
dans laquelle G est choisi dans le groupe formé par hydrogène, phényle, OH, alkyle en C₁-C₈, a désigne 0 ou un nombre entier de 1 à 3, b désigne 0 ou 1,

la somme n+m signifie un nombre entier de 1 à 2000, n désignant un nombre de 0 à 1999 et m désigne un nombre de 1 à 2000, R₁ est un radical monovalent de formule C_qH_{2q}L dans laquelle q est un nombre entier de 2 à 8 et L est choisi parmi les groupements :



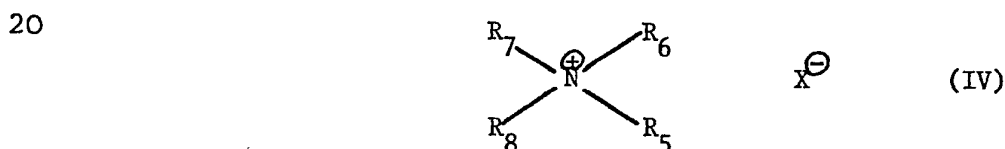
dans lesquels R_2 représente hydrogène ou les groupes phényle, benzyle, un radical hydrocarboné saturé et $\text{A}^\ominus$ désigne un ion halogénure ou :

iii) un polymère de formule :



dans laquelle R_3 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, R_4 désigne un radical hydrocarboné divalent, $\text{Q}^\ominus$ est un ion halogénure, r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20, s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les agents tensio-actifs cationiques sont choisis parmi les composés de formule :



dans laquelle :

(1) lorsque R_5 et R_6 désignent méthyle, R_7 et R_8 ont les significations suivantes :

i) R_7 et R_8 désignent un radical aliphatique linéaire,

ii) R_7 désigne un radical aliphatique linéaire et R_8 désigne méthyle ou benzyle,

iii) R_7 désigne un radical alkylamidopropyle et R_8 désigne un groupement alkylacétate,

iv) R_7 désigne un radical γ -gluconamidopropyle ou alkyle en $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ et R_8 désigne hydroxyéthyle,

$\text{X}^\ominus$ désigne un anion halogénure ou $\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$;

(2) R_5 désigne un groupement alkylamidoéthyl et/ou alcénylamidoéthyle où le radical alkyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone dérive des acides gras

de soufre, R_6 et R_7 forment avec l'azote un hétérocycle 2-alkyl 4,5-dihydroimidazole,

R_8 désigne méthyle et

$X^\ominus$ désigne un anion méthosulfate

- 5 (3) R_5 , R_6 et R_7 forment avec l'atome d'azote un hétérocycle aromatique et R_8 désigne un radical alcoyle en $C_{14}-C_{18}$ et $X^\ominus$ désigne un anion halogénure.

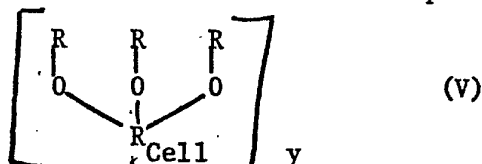
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif cationique est choisi parmi le chlorure de diméthyl stéaryl benzyl ammonium, le chlorure de triméthyl alkyl ($C_{20}-C_{22}$) ammonium, le chlorure de cétyle pyridinium, le chlorure de diméthyl dialkyl ($C_{12}-C_{14}$) ammonium, le chlorure de diméthyl γ -gluconamidopropyl hydroxyéthyl ammonium.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le polysaccharide cationique est choisi parmi :

- les dérivés quaternaires d'éthers de cellulose
- les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire
- les dérivés d'ammonium quaternaire d'éthers de polygalactomannanes.

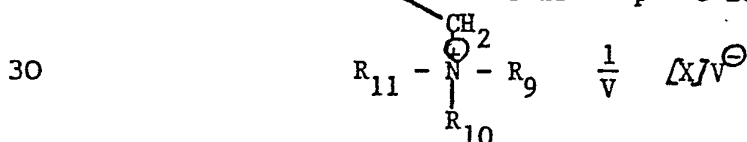
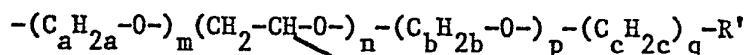
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que :

(1) le dérivé quaternaire d'éther de cellulose répond à la formule :



où R_{Cell} est le reste d'un motif anhydroglucose,

y est un nombre valant environ 50 à environ 20 000 et chaque R représente individuellement un substituant qui est un groupe de formule générale :



où a est un nombre entier valant 2 ou 3;

b est un nombre entier valant 2 ou 3;

c est un nombre entier valant 1 à 3;

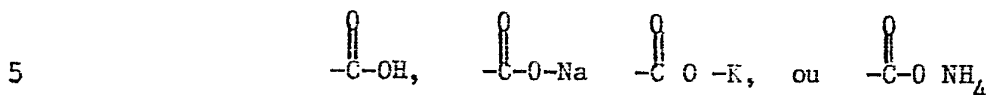
m est un nombre entier valant 0 à 10;

n est un nombre entier valant 0 à 3;

p est un nombre entier valant 0 à 10;

q est un nombre entier valant 0 ou 1;

R' est un atome d'hydrogène ou un radical de formule :



étant bien entendu que lorsque p est égal à zéro R' représente -H;

R_9 , R_{10} et R_{11} , pris individuellement, représentent chacun un radical alkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, cycloalkyle, alcoxyalkyle ou alcoxyaryle, chacun des radicaux R_9 , R_{10} et R_{11} pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, étant bien entendu que lorsqu'il s'agit d'un radical alcoxyalkyle il y a au moins 2 atomes de carbone qui séparent l'atome d'oxygène de l'atome d'azote, et étant encore bien entendu que le nombre total des atomes de carbone présents dans les radicaux représentés par R_9 , R_{10} et R_{11} est compris entre 3 et 12;

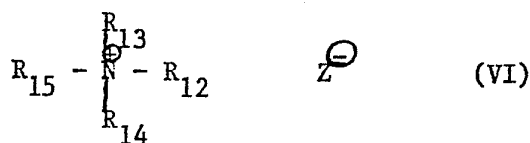
15 R_9 , R_{10} et R_{11} , pris ensemble, peuvent représenter avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés l'un des radicaux suivants : pyridine, α -méthylpyridine, 3,5-diméthylpyridine, 2,4,6-triméthylpyridine, N-méthylpipéridine, N-éthyl-pipéridine, N-méthyl-morpholine ou N-éthyl-morpholine; X est un anion;

20 V est un nombre entier égal à la valence de X;

la valeur moyenne de n par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est compris entre 0,01 et environ 1, et la valeur moyenne de (m + n + p + q) par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est comprise entre environ 0,01 et environ 4.

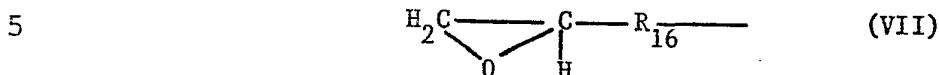
25 (2) Le copolymère de cellulose ou de dérivé de cellulose greffé avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire est un copolymère greffé d'hydroxyalkylcellulose et d'un sel de méthacryloyltriméthylammonium, d'un sel de méthacrylamidopropyl triméthylammonium ou d'un sel de diméthylallylammonium.

30 (3) les dérivés d'ammonium quaternaire d'éther de polygalactomannanes sont des éthers de gommes de guar comportant un groupement ammonium quaternaire dérivé du composé de formule



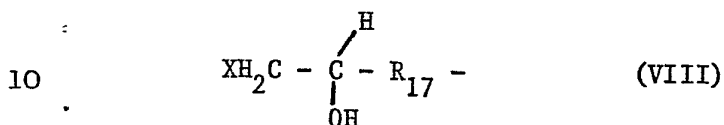
dans laquelle R_{12} , R_{13} , R_{14} sont choisis parmi des groupements alkyle, alcène, aryle, alkyle substitué par OH, aryle substitué, R_{15} est choisi parmi les groupements

- époxyalkyle de formule :



dans laquelle R_{16} est un groupement alkylène de 1 à 3 atomes de carbone

- halohydrine de formule :



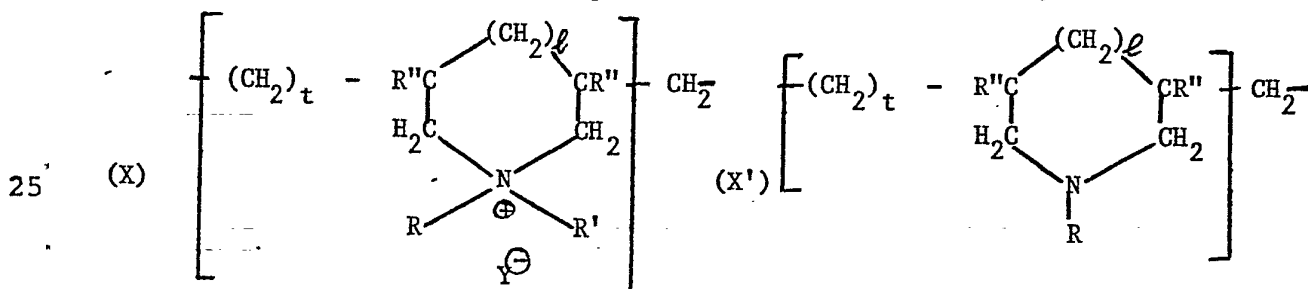
dans laquelle R_{17} est un groupement alkylène de 1 à 3 atomes de carbone et X est un atome d'halogène

15 - ou halogénoalkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou halogénoalcényle de 2 à 6 atomes de carbone.

Le degré de substitution de la gomme de guar étant compris entre 0,01 et 3,0.

$Z^\ominus$ est un ion halogénure, sulfate ou méthosulfate.

20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le cyclopolymère a un poids moléculaire compris entre 20 000 et 3 000 000 et comporte des unités de formules :



30 dans lesquelles l et t sont égaux à 0 ou 1 et $l + t = 1$, R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur et où R et R' peuvent également désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques choisis parmi les groupements pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule (X) ou (X'), et des unités acrylamide et diacétone acrylamide,

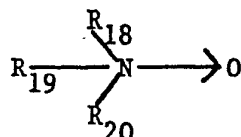
35

$Y^{\ominus}$ étant un anion choisi parmi les bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un agent tensio-actif non ionique .

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif non ionique est choisi parmi les alcools ou alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés.

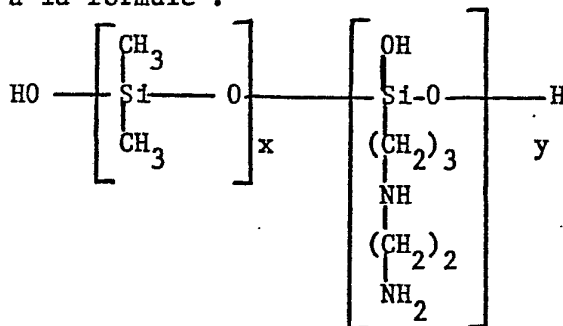
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un oxyde d'amine grasse de formule :



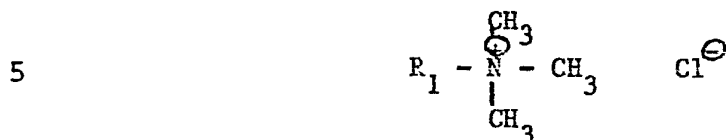
dans laquelle R_{18} désigne un groupement alkyle, alkényle, hydroxyalkoyle en $C_{10}-C_{16}$ ou alkyl($C_{12}-C_{18}$)amidopropyle, R_{19} et R_{20} identiques ou différents désignent un groupe méthyle, éthyle, propyle, hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le savon est présent dans des proportions comprises entre environ 1 et 8% en poids, que le polymère cationique siliconé est présent dans des proportions comprises entre 0,05 et 2,5% en poids, que l'agent tensio-actif cationique est utilisé dans des proportions comprises entre environ 0,05 et 2,5% en poids, que le polymère cationique est utilisé dans des proportions comprises entre 0,05 et 5% en poids.

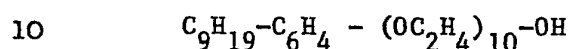
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient (a) un polymère cationique siliconé répondant à la formule :



dans laquelle x et y sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire qui est compris approximativement entre 5000 et 10 000, (b) un composé répondant à la formule :



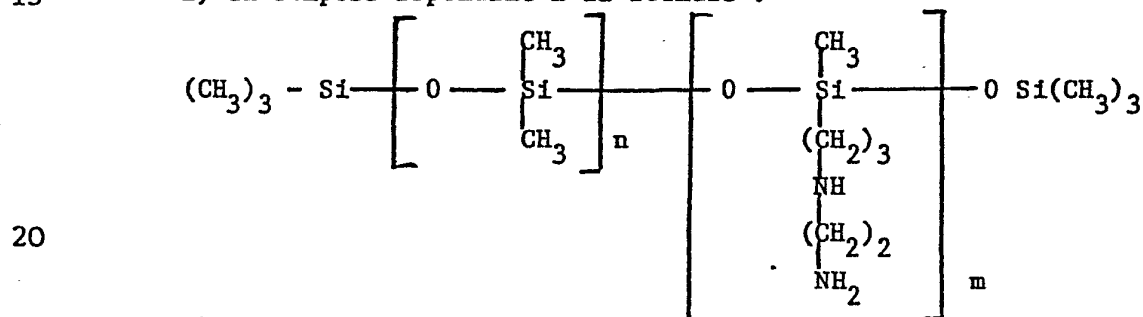
où R_1 désigne un mélange de radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant 14 à 22 atomes de carbone dérivés des acides gras du suif et (c) un composé de formule :



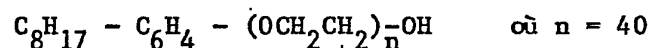
en association avec le savon, le polymère cationique et le tensio actif cationique défini dans la revendication 5.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait que la composition contient :

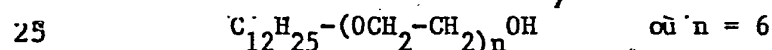
15 a) un composé répondant à la formule :



b) un composé de formule :



c) un composé de formule :



d) du glycol

en association avec le savon, l'agent tensio-actif cationique et le polymère cationique.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'un liquide plus ou moins épaissi, de gel, de crème, ou est conditionnée en aérosol.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait qu'elle contient un ou plusieurs adjuvants cosmétiquement acceptables choisis parmi les parfums, les conservateurs, les séquestrants, les épaississants, les émulsionnants, les adoucissants, les

35

stabilisateurs de mousse, les agents acidifiants et alcalinisants.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs choisis parmi les dérivés nitrés de la série benzénique, des colorants azoïques, anthraquinoniques, naphtaquinoniques, les indoamines, indoanilines ou indophénols présents dans des proportions comprises entre environ 0,01 et 3% en poids.

19. Procédé de lavage des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ceux-ci au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17 et qu'on les rince.

20. Procédé de coloration des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur la chevelure mouillée une composition telle que définie dans la revendication 18 et qu'après un temps de pose suffisant pour imprégner et colorer les cheveux, on procède au rinçage à l'eau.

Dessins : planches

25 pages dont 4 page de garde

16 pages de description

8 pages de revendication

 abrégé descriptif

Luxembourg, le 12 OCT. 1984

Le mandataire :

Me Alain Rukayina

