



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 649 887 G A3

⑤① Int. Cl.4: D 06 M 15/19

Demande de brevet déposée pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DE LA DEMANDE** A3

⑳ Numéro de la demande: 9594/78

⑦① Requéran(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)

⑥② Demande scindé de: 2791/78

⑦② Inventeur(s):
Grollier, Jean-François, Paris (FR)
Fiquet, Claire (-Clorgues), Paris (FR)
Fourcadier, Chantal, Paris (FR)
Dubief, Claude, Versailles (FR)
Cauwet, Danièle (-Crozes), Crosne (FR)

②② Date de dépôt: 13.09.1978

④② Demande publiée le: 28.06.1985

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

④④ Fascicule de la demande
publié le: 28.06.1985

⑤⑥ Rapport de recherche au verso

⑤④ **Procédé pour fixer un polymère anionique sur des fibres textiles kératiniques.**

⑤⑦ On fixe sur les fibres textiles kératiniques un polymère anionique comportant des motifs sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5 millions en utilisant en combinaison avec ledit polymère anionique, un polymère cationique comportant des motifs amine primaire, secondaire ou tertiaire ou ammonium quaternaire, ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 2 millions, en milieu solvant. On procède à un rinçage après l'application.

Ce traitement accroît la raideur des fibres.



**RAPPORT DE RECHERCHE
RECHERCHENBERICHT**

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 9594/78

HO 13829

Catégorie Kategorie Voir au Verso siehe Rückseite	<p align="center">DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE</p> <p align="center">Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile</p>	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	<u>US - A - 3 343 983</u> (WSZOLEK) * revendications * ---	1
A	<u>FR - A - 1 442 609</u> (BAYER) * en entier * ---	1
A	<u>FR - A - 2 303 034</u> (I.W.S. NOMINEE) * revendications; page 1, lignes 1-17 * ---	1
A	TEXTILE RESEARCH JOURNAL, vol. 48, no. 5, mai 1978 H.D. FELDTMAN et al.: "Adsorption of Polyacrylate Latex on Wool" pages 277-280 * en entier * ---	1
A	<u>FR - A - 2 184 890</u> (L'OREAL) * revendications * ---	1
A	<u>US - A - 3 105 500</u> (WILSON) * page 1 * ---	1
A	<u>FR - A - 2 316 271</u> (L'OREAL) * revendications; page 6, lignes 10-12 * -----	1
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete D 06 M (INT. CL ³) C 11 D		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche 12 mars 1982		Examineur OEB/EPA Prüfer

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour fixer, sur des fibres textiles kératiniques, un polymère anionique comportant des motifs sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5 millions, caractérisé par le fait que l'on utilise, en combinaison avec ledit polymère anionique, un polymère cationique comportant des motifs amine primaire, secondaire ou tertiaire ou ammonium quaternaire, ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 2 millions, en milieu solvant, et qu'on procède à un rinçage après l'application.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique une composition contenant en solution le polymère anionique et le polymère cationique, à un premier pH ajusté de façon à ne pas précipiter l'association du polymère anionique et cationique et que dans un second temps et sans rinçage intermédiaire, on modifie le pH au niveau des fibres textiles kératiniques en vue d'entraîner la précipitation de l'association polymère anionique-polymère cationique sur la matière kératinique des fibres.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps une composition contenant en solution le polymère cationique et dans un second temps on applique une seconde composition contenant le polymère anionique.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'au moins une des compositions contient un agent tensio-actif.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé par le fait que la première composition est à un pH n'entraînant pas la précipitation du polymère cationique et que la seconde

composition est à un pH ajusté de manière à provoquer, après application, la précipitation de l'ensemble des polymères sur les matières kératiniques.

6. Bain de traitement pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient, en milieu solvant, au moins un polymère anionique comportant des motifs sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5 millions et au moins un polymère cationique comportant des motifs amine primaire, secondaire ou tertiaire ou ammonium quaternaire et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 2 millions.

7. Bain selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il contient au moins un agent tensio-actif anionique, cationique, non ionique ou amphotère ou leur mélange.

8. Bain selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il contient un agent tensio-actif non ionique, faiblement anionique, amphotère ou leur mélange.

9. Bain selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le milieu solvant est constitué par un milieu aqueux.

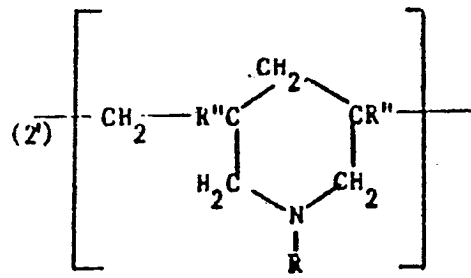
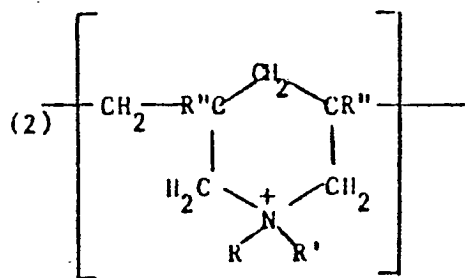
10. Bain selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters de glycol et d'acides gras, le chlorure de méthylène utilisés seuls ou en mélange.

11. Bain selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé par le fait que le polymère cationique est choisi parmi:

1) les dérivés quaternaires d'éther de cellulose;

2) les cyclopolymères solubles dans l'eau choisis parmi

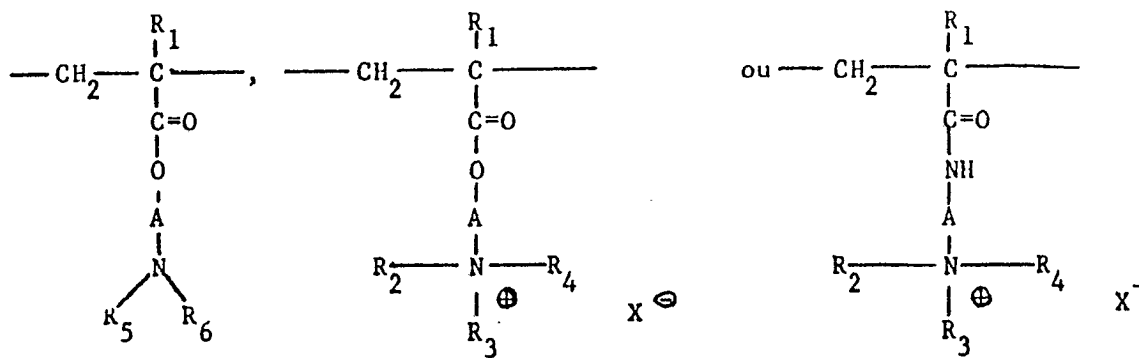
les homo ou copolymères de formule:



dans laquelle R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle, un groupement amidoalcoyle et où R et R' peuvent désigner, conjointement avec l'atome d'azote auquel

ils sont rattachés un groupement hétérocyclique tel que pipéridinyle ou morpholinyle associé à un anion acceptable;

3) les homo ou copolymères cationiques dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique de motifs:



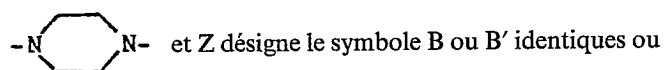
dans lequel R₁ est H ou CH₃.

A est un groupe alcoyl linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyl de 1 à 4 atomes de carbone,

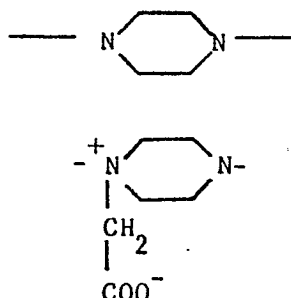
R₂, R₃, R₄ identiques ou différents sont un groupe alcoyl, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou benzyl.

R₅, R₆ désigne H ou alcoyl ayant 1 à 6 atomes de carbone, X désigne halogène, méthosulfate.

4) Les polymères cationiques choisis parmi les polymères de formule $-A-Z-A-Z-$ dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence

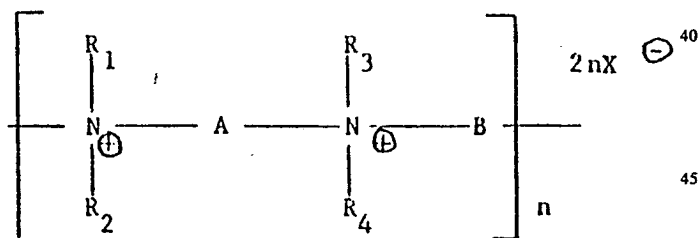


différents désignant un radical alkylène non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les polymères de formule $-A-Z_1-A-Z_1-$ dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et Z_1 désigne le symbole B_1 ou B'_1 et signifie au moins une fois B'_1 , B_1 étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène, B'_1 étant un radical alkylène non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle; des polymères de formule $-A'-Z'-A'-Z'-$ dans laquelle A' désigne un mélange de radicaux:



et Z' a les significations indiquées pour B_1 , B, B' ou B' les sels d'ammonium quaternaire et les produits d'oxydation des polymères $-A-Z-A-Z-$ et $-A-Z_1-A-Z_1-$.

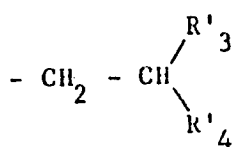
I - à base de motifs récurrents de formule:



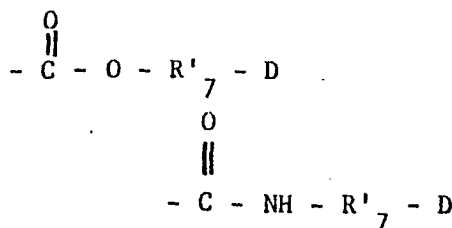
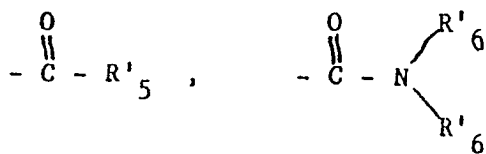
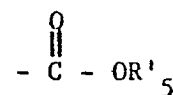
- avec R_1, R_2, R_3 et R_4 , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs,

ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote,

ou bien R_1, R_2, R_3 et R_4 représentent un groupement



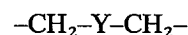
R'_3 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur et R'_4 désignant $-\text{CN}$



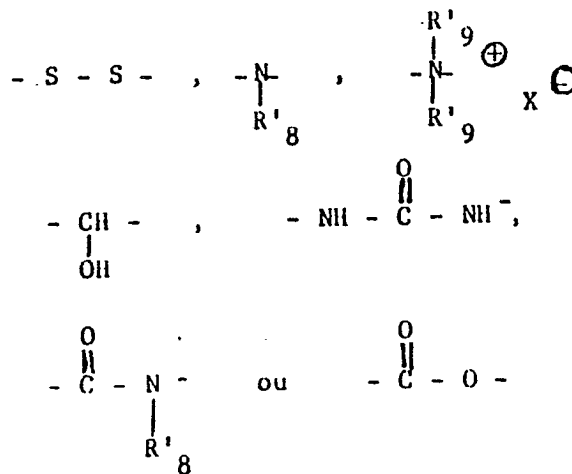
ou bien

R'_5 désignant alcoyle inférieur
 R'_6 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur
 R'_7 désignant alcoylène
D désignant un groupement ammonium quaternaire.

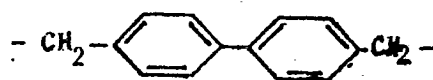
- A et B représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycles aromatiques ou un ou plusieurs groupements



avec Y désignant O, S, SO, SO_2

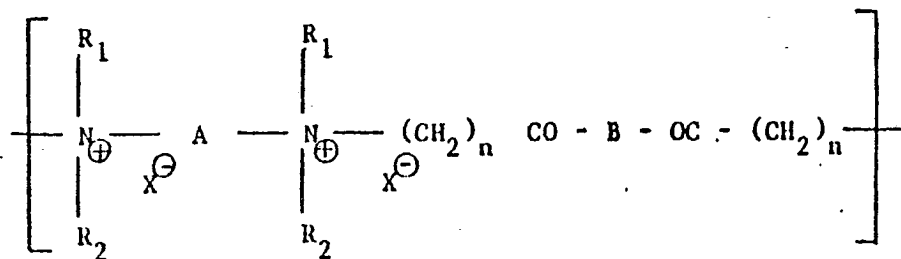


avec R'_8 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur
 R'_9 désignant alcoyle inférieur
ou bien A et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazine, B peut également désigner



$-X^-$ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique,
ou

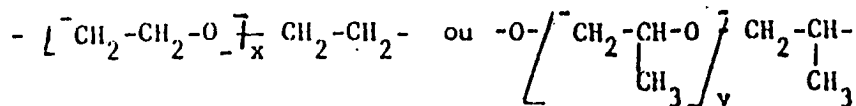
II - à base de motifs récurrents de formule:



dans laquelle:

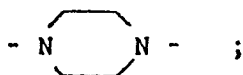
A désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé;

B désigne:

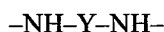


où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule:

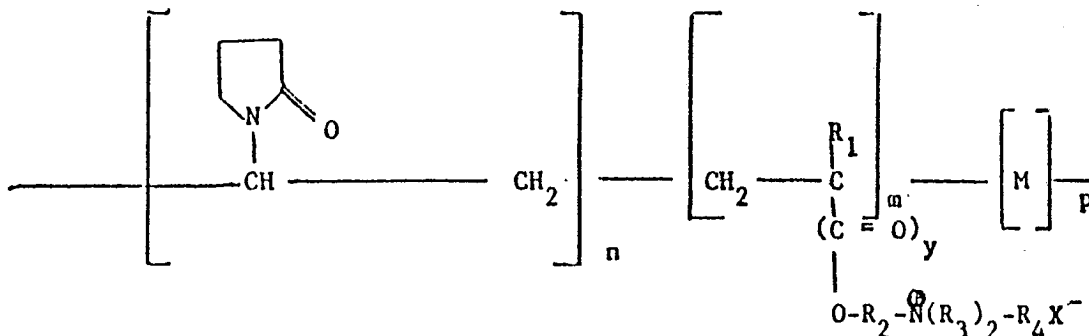


(c) un reste de diamine bis-primaire de formule:



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$;

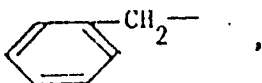
(d) un groupement uréylène de formule $-NH-CO-NH-$
 R_1 désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;



dans laquelle n est compris entre 20 et 99 mole%, m est compris entre 1 et 80 mole%, p représente 0 à 50 mole%, $n + m + p = 100$, y désigne 0 ou 1, R_1 représente H ou CH_3 ;

R_2 désigne $-CH_2-CHOH-CH_2-$ ou C_xH_{2x} où x varie entre 2 et 18;

R_3 désigne $CH_3, C_2H_5,$



R_4 désigne $CH_3, C_2H_5,$

X désigne Cl, Br, I, $1/2 SO_4, HSO_4, CH_3SO_4$, M est un motif monomère résultant de l'hétéropolymérisation;

7) Les polyaminoamides éventuellement réticulés.

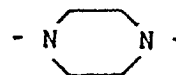
8) Les polyalkylène amines éventuellement alcoylées ou alcoylées.

9) Les polymères contenant dans leur chaîne des motifs vinyldiimine ou vinyldiiminium.

10) Les résines urée formaldéhyde.

(a) un reste de glycol de formule $-O-Z-O-$
 où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules

20 R_2 désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux R_2 peuvent également désigner des groupements méthylène reliés entre eux et formant avec A, lorsque A désigne un radical éthylène et les deux atomes d'azote, un radical bivalent dérivé de la pipérazine répondant à la formule:



30

X^{\ominus} désigne un halogénure et, en particulier, bromure ou chlorure,

35 n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

6) Les copolymères dérivés de N-vinylpyrrolidone de formule:

11) Les condensats de polyamine et d'épichlorhydrine.
 12) Les homo ou copolymères de vinylbenzylammonium.
 13) Les polyuréylènes quaternaires.

55 14) Les polymères colorants constitués par un mélange de polymère cationique hydrosoluble comportant des groupements amines secondaires, tertiaires ou ammonium quaternaires, qui, ou bien font partie de, ou bien servent à l'accrochage direct ou indirect de composés porteurs de groupements chromophore ou chromogène aryle ou arylaliphatique, étant entendu que si la chaîne principale comporte des groupements amine faisant partie desdits composés porteurs susnommés, elle comporte nécessairement en outre au moins 10% des groupes amines aliphatiques par rapport au nombre total des groupements amine de la chaîne.

65 12. Bain selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le polyamino amide réticulé est choisi parmi:

a) Les polyamino amides réticulés, alkylés ou non, obtenus par réticulation d'un polyamino amide préparé par polycondensation d'un composé acide sur une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diepoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés dans une proportion comprise entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyamino amide.

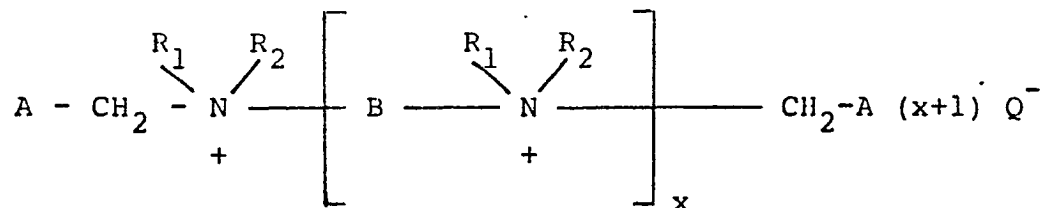
b) Les polyamino amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par réticulation d'un polyamino amide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi

I - les bishaloxyhydrines, les bis azétidinium, les bis haloacyles diaminés, les bis halogénures d'alcoyle.

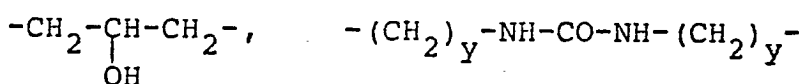
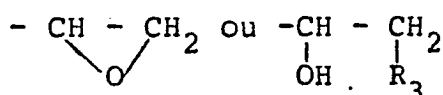
II - Les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés.

5 III - Le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables avec un agent alcoylant dans une proportion de 0,025 à 0,35 moles par groupement amine polyamino-amide.

10 c) Les dérivés de polyamino amides solubles dans l'eau résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels de formule:



où x désigne un nombre entier compris entre 0 et 7
A désigne un groupement



y est un nombre entier variant entre 1 et 4.

d) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

13. Bain selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé par le fait que le polymère anionique est choisi parmi les polymères comportant:

a) au moins un motif sulfonique du groupe constitué par les sels d'acide polystyrène sulfonique, les sels de métaux alcalins ou alcalino terreux d'acides sulfoniques dérivés de la lignine,

b) au moins un motif acide crotonique,

c) au moins un motif acide acrylique ou méthacrylique,

d) au moins un motif éthylène α - β -dicarboxylique, ou

e) au moins un motif choisi parmi les motifs acide allyloxyacétique, méthallyloxyacétique, allyloxy-3 propionique, allylthioacétique, allylaminoacétique, vinylacétique, vinyloxyacétique, crotlyloxyacétique, buténoïque-3, penténoïque-4, undécénoïque-10, allylmalonique, maléamique, itaconamique, N-mono ou dihydroxy alcoyl maléamique ou itaconamique.

14. Bain selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les dérivés d'acide crotonique sont choisis parmi:

a) les polymères greffés d'esters vinyliques, et esters d'acide acrylique ou méthacrylique, seuls ou en mélange, copolymérisés avec l'acide crotonique, greffés sur des polyal-

R₃ désignant halogène

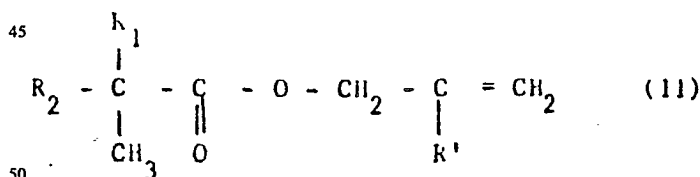
25 R₁ et R₂ désignent un groupement alcoyle ou hydroxyalcoyle inférieur, Q⁻ désigne halogène, sulfate, méthosulfate
B représente un radical alcoylène, un radical

35 coylèneglycols dont les groupes OH terminaux sont, éventuellement, étherifiés ou estérifiés, ou sur des oxydes de polyalcoylèneglycols azotés;

b) les polymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation d'un monomère non ionique, d'acide
40 crotonique, de polyéthylèneglycol et d'un réticulant;

c) les terpolymères dérivant:

d'acide crotonique; d'acétate de vinyle; d'un éther allylique ou méthallylique de formule:



dans laquelle:

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical -CH₃;

R₁ représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire
55 ou ramifiée ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R₂ représente soit le radical -CH₃ soit le radical -HC(CH₃)₂

d) les tétra et pentapolymères résultant de la copolymérisation:

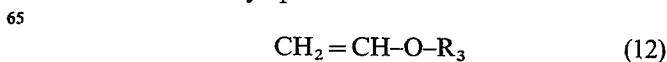
60 . d'acide crotonique;

. d'acétate de vinyle ou de propionate de vinyle;

. d'un ester allylique ou méthallylique de formule 11;

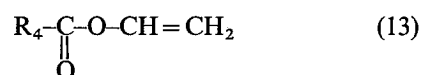
. d'un monomère choisi parmi:

- un éther vinylique de formule:



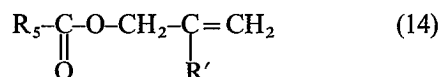
où R₃ désigne un radical alkyle

– un ester vinylique à chaîne grasse de formule:



où R_4 est un radical alkyle linéaire ayant de 7 à 11 atomes de carbone.

– un ester allylique ou méthallylique de formule:



où R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R_5 est un radical alkyle.

e) les terpolymères d'acétate de vinyle, acide crotonique et d'ester vinylique d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé ramifié en position α , ayant au moins 5 atomes de carbone dans le radical carboxylique.

15. Bain selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le polymère à motif d'acide crotonique est choisi parmi

- a) les copolymères obtenus par copolymérisation
 - d'esters d'alcools insaturés et d'acides saturés à courte chaîne, d'esters d'alcools saturés à courte chaîne et d'acides insaturés;
 - d'acide crotonique;
 - d'esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters d'acides insaturés et d'un alcool saturé ou insaturé comportant 8 à 18 atomes de carbone ou d'un alcool de lanoline, les éthers alcoylvinyliques, alcoyl allylique, alcoyl-méthallylique, alcoyl-crotylique et les α -oléfines.

b) Les polymères d'acide crotonique et leurs copolymères avec un monomère non saturé, monoéthylénique.

c) Les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique avec des esters acryliques ou méthacryliques ou un éther alcoyl vinylique.

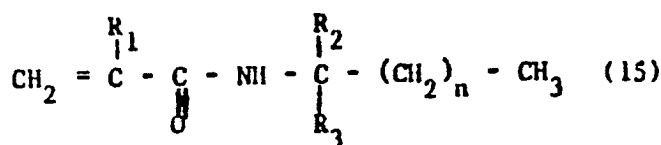
d) Les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique et d'un monomère choisis parmi les esters vinylique, allylique et méthallylique à longue chaîne carbonée.

16. Bain selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les polymères à motif acide acrylique ou méthacrylique sont choisis parmi:

a) Les polymères greffés d'esters vinylique ou d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique seuls ou en mélange, copolymérisés avec l'acide acrylique ou méthacrylique, greffés sur des polyalcoylène glycols éventuellement éthérifiés ou estérifiés ou sur des oxydes de polyalcoylène glycols azotés.

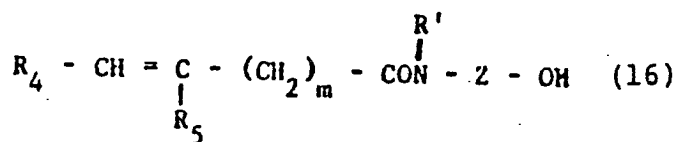
b) Les polymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation d'un monomère non ionique, d'acide acrylique ou méthacrylique, de polyéthylène glycol et d'un réticulant.

c) Les ter-tétra ou penta polymères supérieurs:
– d'un monomère de formule:



dans laquelle:

R_1 , R_2 et R_3 représentent hydrogène ou méthyle et n égal à 0 ou un nombre entier de 1 à 10
– d'un monomère soluble dans l'eau



dans laquelle:

R' représente hydrogène ou méthyle;

Z représente alkylène linéaire ou ramifié éventuellement substitué par une ou deux fonctions hydroxyméthyle;

m est égal à 0 ou 1;

R_4 désignant H ou COR_6 où R_6 est OH ou $-\text{NH}-R_7$, R_7 désignant H ou $-\text{Z}-\text{OH}$ et R_5 désignant H ou CH_3 lorsque $m = 0$ ou bien R_4 désignant H et R_5 désignant COR_6 , R_6 ayant la signification susindiquée lorsque $m = 1$;

– d'un monomère choisi parmi l'acide acrylique ou méthacrylique éventuellement copolymérisé avec un autre monomère.

d) Les tétrapolymères de N-tertiobutylacrylamide ou N-isopropylacrylamide-acrylamide ou méthacrylamide-acide acrylique ou méthacrylique-N-vinylpyrrolidone.

17. Bain selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le polymère dérivé d'acide acrylique ou méthacrylique est choisi parmi:

a) Les polymères hydrosolubles d'acide acrylique ou méthacrylique et les copolymères avec un monomère non saturé monoéthylénique et leurs mélanges.

b) Les homopolymères d'acide acrylique réticulés à l'aide d'un agent polyfonctionnel.

c) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec les monomères tels que l'acrylamide ou leurs mélanges.

d) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec l'alcool vinylique et leurs mélanges.

e) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

f) Les copolymères constitués de 40 à 90% de vinylpyrrolidone, 40 à 50% d'un monomère d'ester vinylique et de 20 à 30% d'acide acrylique ou méthacrylique.

18. Bain selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le polymère à motif acide éthylène α - β -carboxylique est choisi parmi:

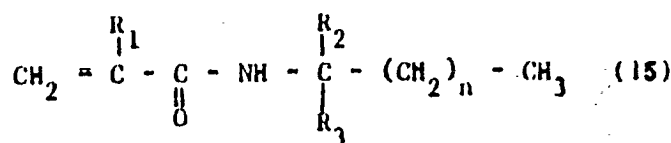
a) Les copolymères avec des composés susceptibles d'être polymérisés contenant un groupe $>\text{C} = \text{CH}_2$ choisi parmi les vinylesters, vinyléthers d'alkyl un $\text{C}_1 - \text{C}_4$, acide acrylique, dérivés phénylvinyliques.

b) Les semi esters en C_1 à C_8 des copolymères précédents.

c) Les copolymères avec une oléfine ayant 2 à 4 atomes de carbone partiellement estérifiés par un alcool.

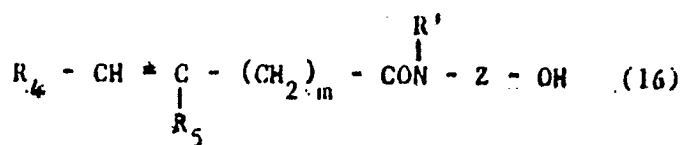
d) Les copolymères avec un ester allylique ou méthallylique que monoestérifiés par un alcool aliphatique ou amidifiés par une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique ou les terpolymères avec un ester allylique ou méthallylique et un acrylamide ou méthacrylamide dont les fonctions anhydrides sont mono estérifiées ou amidifiées, éventuellement copolymérisés avec des α -oléfines, des éthers vinyliques, des esters acrylique ou méthacrylique et éventuellement l'acide acrylique ou méthacrylique ou la 1-vinyl pyrrolidone.

e) Les ter-tétra-pentapolymères:
d'un monomère de formule:



dans laquelle:

R_1 , R_2 et R_3 représentent hydrogène ou méthyle, et n égale à 0 ou un nombre entier de 1 à 10
– d'un monomère soluble dans l'eau de formule:



dans laquelle:

R' représente hydrogène ou méthyle;

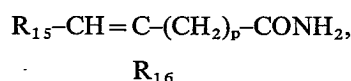
Z représente alkylène linéaire ou ramifié éventuellement substitué par une ou deux fonctions hydroxyméthyle;

m est égal à 0 ou 1, R₄ désignant H ou -COR₆ ou R₆ est OH ou -NH-R₇,

R₇ désignant H ou -Z-OH et R₅ désignant H ou CH₃ lorsque m = 0 ou

R₄ désigne H et R₅ COR₆, R₆ ayant la signification susindiquée lorsque m = 1 - d'anhydride maléique.

f) Les polymères résultant de la polymérisation: d'un monomère de formule (15) d'un monomère de formule:



R₁₅ désignant H ou COOH et

R₁₆ H ou CH₃ lorsque p = 0, ou

R₁₅ désigne H et R₁₆ COOH lorsque p = 1

d'un monomère constitué par l'anhydride maléique, et éventuellement d'autres monomères.

g) Les polymères colorés à base d'anhydride maléique.

19. Bain selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le polymère anionique est choisi parmi:

a) Les copolymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation:

- d'au moins un monomère non ionique;
- d'acide allyloxyacétique ou vinylacétique;
- de polyéthylèneglycol et d'un réticulant.

b) Les copolymères obtenus par copolymérisation:

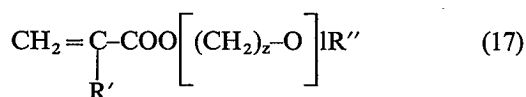
- d'un ester d'alcool insaturé et d'acide carboxylique saturé à courte chaîne, d'esters d'alcool saturés à courte chaîne et d'acides insaturés;
- d'un acide insaturé choisi parmi l'acide buténoïque-3, penténoïque-4, undécénoïque-10, allylmalonique, allyloxyacétique, crotyloxyacétique, méthallyloxyacétique, allyloxy-3 propionique, allylthioacétique, allylaminoacétique, vinyloxyacétique;
- les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters des acides insaturés susnommés et d'un alcool saturé ou insaturé linéaire ou ramifié.

c) Les tétra ou pentapolymères résultant de la copolymérisation:

- d'acide allyloxyacétique;
- d'acétate de vinyle ou de propionate de vinyle et d'un monomère choisi parmi les composés de formules 12, 13 et 14.

d) Les copolymères obtenus par copolymérisation:

- d'au moins un monomère de formule (15);
- l'acide N-mono ou dihydroxy alcoyl maléamique ou itaconamique;
- la N-vinylpyrrolidone ou les acrylates ou méthacrylates de formule:



dans laquelle R' désigne H ou méthyle, l est 3 ou 4, R'' est méthyle ou éthyle et éventuellement un autre monomère.

e) Les copolymères obtenus par copolymérisation:

- d'au moins un monomère de formule (15);
- d'acide maléamique et itaconamique;
- les monomères de formule (16) ou (17) et, éventuellement, d'autres monomères.

20. Bain selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il contient comme polymère anionique, un bipolymère acétate de vinyle/acide crotonique et un polymère cationique choisi parmi les dérivés d'éthers de cellulose, les cyclopolymères, les homo ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les dérivés de N-vinyl pyrrolidone, les polyalkylènes amines, les polymères contenant dans leur chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, les résines urée-formaldéhyde, les condensats de polyamine et d'épichlorhydrine, les homo ou copolymères de vinyl benzylammonium, les polyureylène quaternaires, les polymères colorants, définis dans la revendication 11.

21. Bain selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il contient, comme polymère cationique, un polyamino amide éventuellement réticulé ou une polyalkylène amine et comme polymère anionique un polymère à motif d'acide éthylène α-β-dicarboxylique, un polymère à motif d'acide acrylique ou méthacrylique, un polymère à motif d'acide crotonique comportant au moins un monomère différent de l'acétate de vinyle ou greffé et/ou réticulé.

22. Bain selon la revendication 21, caractérisé par le fait qu'il contient un agent tensio-actif non ionique ou faiblement anionique ou leur mélange

23. Bain selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il contient comme polymère cationique un cyclopolymère ou un polymère ammonium quaternaire tels que définis dans la revendication 11.

24. Bain selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il contient un complexe ou polysel résultant de l'association d'un polymère anionique avec un polymère cationique en milieu solvant.

40

Les polymères anioniques sont connus pour apporter certaines propriétés telles que le durcissement de la fibre kératinique. Ces polymères présentent, par ailleurs, des caractéristiques de brillance intéressantes, que l'on souhaite pouvoir utiliser dans le traitement des matières kératiniques.

Les polymères anioniques présentent, cependant, l'inconvénient de mal se fixer sur les matières kératiniques. Ces polymères, comme cela est bien connu, s'éliminent, en grande partie, en effet, au lavage.

Le but recherché par la présente invention est de fixer des polymères anioniques aux fibres textiles kératiniques.

La titulaire a découvert qu'il était possible, et contrairement à l'enseignement de l'état antérieur de la technique, de fixer les polymères anioniques sur les matières kératiniques, en quantités pouvant être importantes, même au moyen de compositions destinées à être rincées.

Les polymères cationiques sont bien connus dans l'état de la technique et se caractérisent, en particulier, par leur substantivité qui est d'autant plus importante que le caractère cationique est plus marqué, et leur permet de se fixer et de se maintenir sur les fibres kératiniques.

Cependant, leur utilisation isolée ne permet pas de conférer aux fibres kératiniques toutes les propriétés recherchées.

La titulaire a découvert, de manière surprenante, que l'accrochage de polymères anioniques à la matière kératini-

que était possible par leur utilisation en combinaison avec des polymères cationiques.

Cet accrochage de polymères anioniques à la matière kératinique, par l'intermédiaire de polymère cationique, est dû, essentiellement, à une interaction entre ces deux types de polymères. Bien que la nature exacte de cette interaction ne soit pas parfaitement connue, on suppose que, dans certains cas, il s'agit d'un complexe pouvant être resolubilisé ultérieurement en cas de précipitation.

Le brevet US 3 343 983 (WSZOLEK) décrit un procédé pour rendre la laine résistante au rétrécissement, consistant à appliquer sur les fibres de laine un polymère, notamment un polymère anionique, puis à effectuer une réticulation du polymère au moyen d'un agent de réticulation qui peut être un composé cationique, mais non un polymère cationique.

Le brevet Fr 1 442 609 (BAYER) prévoit un traitement de matières fibreuses à l'aide d'un bain aqueux à réaction acide qui peut contenir des polymères cationiques, des aldéhydes aliphatiques inférieures et des polymères anioniques.

Il est à noter toutefois qu'aucun des exemples de réalisation pratique de ce document ne met en œuvre des polymères anioniques avec des polymères cationiques.

Par ailleurs, dans le cas du brevet Bayer, il y a réaction entre le polymère cationique du type polyaminoamine, polyamide et l'aldéhyde. Il s'agit d'une réticulation (in situ) entre deux fonctions amides.

En même temps que la réticulation s'effectue une réaction de méthylation, c'est-à-dire la réaction d'une fonction amide sur l'aldéhyde conduisant à des groupements $\text{CONH-CH}_2\text{OH}$ très réactifs sur les tissus.

En conséquence, la composition décrite dans le brevet Bayer est totalement différente de celle revendiquée car dans le procédé Bayer ce sont en partie les groupements méthylol qui aident au fixage du polymère cationique sur le textile après réaction du polymère cationique avec l'aldéhyde.

Le brevet Fr 2 303 034 (NOMINEE) a pour objet des polymères réticulables qui pourraient être notamment des polymères amphotères contenant à la fois des groupements anioniques et des groupements cationiques.

Dans ce cas également, on ne se trouve pas en présence d'un polymère cationique associé avec un polymère anionique mais d'un seul type de polymère, c'est-à-dire un polymère amphotère.

Les groupements anioniques plus particulièrement prévus sont des groupements thiosulfate ou carbamoyle sulfonate.

L'article publié dans *Textile Research Journal* de Mai 1978 décrit l'association de latex de polyacrylate et d'Herco-sett pour le traitement de la laine. Les polymères anioniques utilisés conformément à l'invention, comme cela résulte de la description, sont solubles dans l'eau et en conséquence ces compositions ne peuvent être assimilées à des latex qui sont des dispersions de particules de polymères.

Le brevet Fr 2 184 890 (ABEGG) mentionne le traitement des cheveux à l'aide de polymères cationiques et de sels de métaux équivalents. Ce document se distingue donc surtout par la présence de sels de métaux divalents qui ne sont nullement prévus conformément à l'invention.

Le brevet US 3 105 500 (WILSON) a pour objet un traitement de finition mettant en œuvre une composition contenant un composé cationique à chaîne longue et un composé anionique à chaîne longue. Aucun des composés anioniques ou cationiques prévu dans ce document ne peut être assimilé à des polymères anioniques ou cationiques du type revendiqué. En ce cas également le poids moléculaire prévu dans la revendication principale permet une distinction précise par rapport à cet état de la technique.

Le brevet FR 2 316 271 (L'OREAL) s'il décrit des polymères cationiques utilisés conformément à l'invention prévoit éventuellement leur association avec des copolymères acide crotonique/acétate de vinyle. Une telle association est cependant spécifiquement décrite en tant qu'ingrédient d'une lotion de mise en plis des cheveux.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour fixer, sur des fibres textiles kératiniques, un polymère anionique comportant des motifs sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5 millions, procédé caractérisé par le fait que l'on utilise, en combinaison avec ledit polymère anionique, un polymère cationique comportant des motifs amine primaire, secondaire ou tertiaire ou ammonium quaternaire, ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 2 millions, en milieu solvant, et qu'on procède à un rinçage après l'application.

Certaines associations prévues dans le cadre de la présente invention peuvent être préférées suivant le résultat souhaité.

C'est ainsi que lorsqu'on souhaite obtenir, lors d'un traitement des fibres kératiniques, une bonne tenue, des résultats particulièrement intéressants sont constatés en utilisant en combinaison avec les polymères anioniques, des polymères cationiques fortement ou moyennement substantifs tels que ceux comportant un grand nombre de motifs à amine tertiaire ou quaternaire; lorsqu'on souhaite obtenir une matière textile douce, souple ayant du volume et d'électricité statique réduite, on constate des résultats intéressants en associant avec les polymères cationiques des polymères anioniques dérivés d'acide carboxylique et, en particulier, ceux dérivant d'acide acrylique ou méthacrylique, d'acide crotonique comportant au moins un motif différent de l'acétate de vinyle, ou d'anhydride maléique.

L'association donne des résultats avantageux lorsqu'elle est utilisée en combinaison avec un agent tensio-actif. Cet agent tensio-actif peut jouer un rôle d'agent de transfert de l'association sur la matière kératinique et, dans certains cas, pour certaines associations de polymères cationiques et anioniques.

Des résultats intéressants sont obtenus, notamment, en associant le polymère cationique le plus substantif avec un agent tensio-actif faiblement anionique mais suffisant pour solubiliser, en cas de précipité, l'association pour entraîner le maximum de polymères anioniques sur les fibres kératiniques et pour obtenir une bonne tenue.

On utilisera de préférence, des agents tensio-actifs non ioniques à faiblement anioniques, en combinaison avec des polymères cationiques moyennement substantifs, du type des polyamino amides ou des polyalkylène amines et des polymères anioniques; des agents tensio-actifs fortement anioniques avec des polymères cationiques très substantifs du type cyclopolymères ou à ammonium quaternaire et des polymères anioniques.

En cas de formation de précipité lors du mélange du polymère anionique et du polymère cationique, il est possible d'utiliser des solvants en plus ou à la place de l'agent tensio-actif ou de redissoudre le complexe par addition d'un excès soit du polymère anionique, soit du polymère cationique.

Il est enfin possible d'agir sur le pH de la composition en vue de se trouver en solution. Il est ainsi possible de préparer et d'appliquer la composition sur la matière kératinique à un pH auquel l'association est soluble en milieu aqueux et d'appliquer ensuite une seconde composition pour se trouver à un pH au niveau de la matière kératinique donnant lieu à

un dépôt maximum et, en particulier, à une précipitation de l'association sur la matière kératinique.

Une autre possibilité peut consister à préparer la composition dans des conditions de pH auxquelles l'association est soluble, de lyophiliser celle-ci et de préparer la composition juste avant l'application sur la matière kératinique par dissolution dans le milieu approprié.

L'association des polymères peut enfin se former au niveau de la matière kératinique, ce qui peut présenter un intérêt lorsque les polymères ont tendance à précipiter dans les conditions d'application normales de la composition. Il est ainsi possible d'appliquer successivement une solution contenant le polymère cationique puis une solution contenant un polymère anionique, ce traitement pouvant comporter, éventuellement, une étape de rinçage intermédiaire. Ce procédé en deux temps permet, également, d'opérer dans des conditions de pH différent, ajustées de façon à se trouver dans les conditions de solubilité de chaque polymère et pour obtenir lors du mélange un pH donnant lieu à un bon dépôt sur la matière kératinique de l'association des polymères.

Les polymères anioniques utilisés dans le procédé selon l'invention présentent un poids moléculaire de 500 à 5 millions et avantageusement de 10 000 à 3 millions.

Les polymères cationiques utilisés dans le procédé selon l'invention présentent un poids moléculaire de 500 à 2 millions.

Les polymères cationiques utilisables dans la présente invention comportent des groupements d'amine primaire, secondaire, tertiaire ou d'ammonium quaternaire.

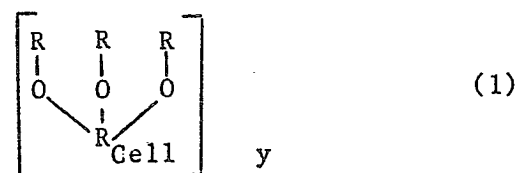
Les polymères anioniques utilisables dans l'invention possèdent des groupements sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques.

Les compositions ont un pH pouvant varier de 2 à 11 et, de préférence, de 4 à 10 et peuvent se présenter sous forme de solutions.

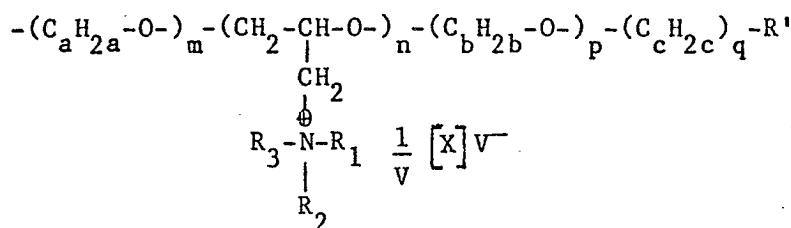
Le milieu solvant peut être constitué par de l'eau ou tout autre solvant organique ou inorganique ou un mélange de ceux-ci.

Parmi les polymères cationiques qui peuvent être utilisés selon l'invention, on peut citer:

(1) – les dérivés quaternaires d'éthers de cellulose décrits dans le brevet français n° 1 492 597, répondant à la formule développée:

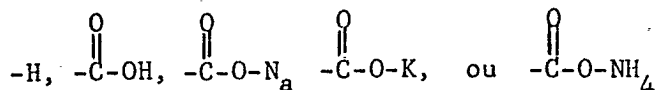


où R_{Cell} est le reste d'un motif anhydroglucose, y est un nombre valant environ 50 à environ 20 000 et chaque R représente individuellement un substituant qui est un groupe de formule générale:



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 radical de formule:



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

R_1 , R_2 et R_3 , pris individuellement, représentent chacun un radical alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, cycloalkyle, alcoxyalkyle ou alcoxyaryle, chacun des radicaux R_1 , R_2 et R_3 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_1 , R_2 et R_3 est compris entre 3 et 12;

R_1 , R_2 et R_3 , 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;

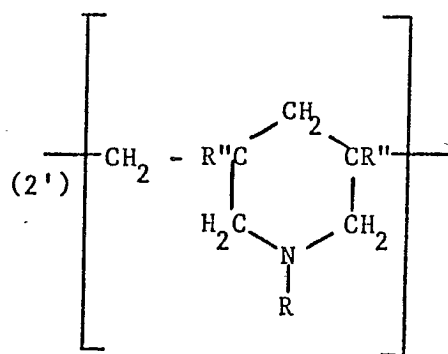
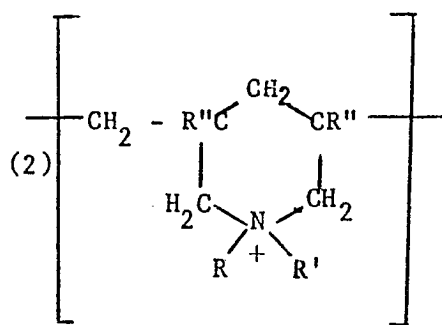
V est un nombre entier égal à la valence de X;

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 (1) 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, R_1 , R_2 , R_3 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 solutions aqueuses à 2% en poids, mesurées par la méthode ASTM D-2364-65 (viscosimètre Brookfield, modèle LVF, 30 tr/mn, broche n° 2), et ceux particulièrement préférés sont ceux produits par la firme Union Carbide Corporation, sous les marques «JR-125», «JR-400» et «JR-30M», qui désignent respectivement un polymère du type décrit ci-dessus, de viscosité égale à 125 centipoises, 400 centipoises et 30 000 centipoises.

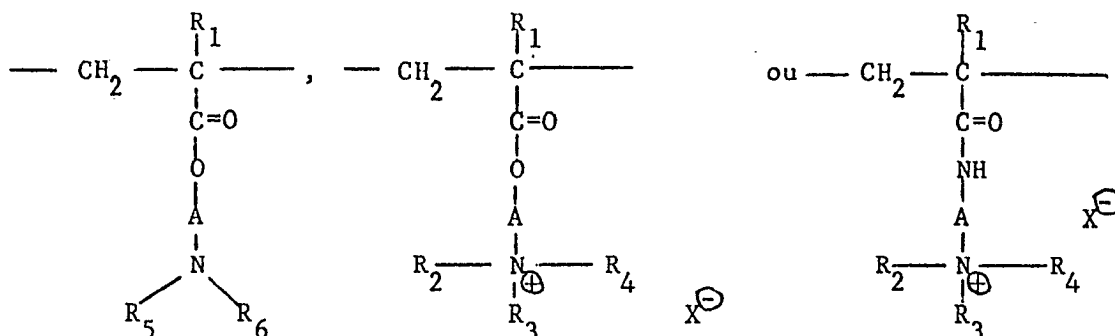
(2) – Les cyclopolymères solubles dans l'eau ayant un poids moléculaire de 20 000 à 3 000 000 choisis parmi les homopolymères et copolymères ci-après, les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (2) ou (2')



dans laquelle R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'une de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, associé à un anion cosmétique acceptable.

Les copolymères peuvent être des copolymères d'acrylamide ou de diacétone acrylamide et de monomères fournissant dans le copolymère obtenu les motifs répondant à la formule (2). Ces polymères se présentent sous forme d'acétate, de borate, bromure, chlorure, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate, succinate.

Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type



dans lequel R₁ est H ou CH₃

A est un groupe alcoyl linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyl de 1 à 4 atomes de carbone.

R₂, R₃, R₄ identique ou différent est un groupe alcoyl, ayant 1 à 18 atomes de carbone, benzyl.

R₅, R₆: H ou alcoyl ayant 1 à 6 atomes de carbone.

X désigne halogène tel que chlore, brome, méthosulfate.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille de:

- l'acrylamide,
- méthylacrylamide,
- diacétone acrylamide,
- acrylamide et méthacrylamide substitué à l'azote par des alcoyls inférieurs,
- esters d'alcoyls des acides acryliques et méthacryliques,
- la vinylpyrrolidone,
- esters vinyliques.

A titre d'exemple, on peut citer:

- le copolymère d'acrylamide et de β méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Hercules.

15 ci-dessus définis, ceux qui sont plus particulièrement préférés, sont l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100 000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et
20 d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la société MERCK.

Ces cyclopolymères sont décrits dans le brevet français 2 080 759 et son certificat d'addition n° 2 190 406. Les
25 homopolymères et copolymères de formules (2) et (2') peuvent être préparés comme décrit dans les brevets EUA n° 2 926 161, 3 288 770 ou 3 412 013, ces différents brevets étant incorporés par référence dans la présente description.

(3) - Homopolymères ou copolymères dérivés d'acide
30 acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif:

- les copolymères de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'oleyl, β méthacryloyloxydiéthyl méthylammonium méthosulfate référencés sous le nom de Quaternium 38 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.
- 50 - le copolymère de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'abiéthyl et β méthacryloyloxydiéthyl méthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 37 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.
- le polymère de β méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium bromure référencé sous le nom de Quaternium 49 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.
- 55 - le copolymère de β méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium méthosulfate et β méthacryloyloxystéaryldiméthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.
- 60 - le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 700 cps à 25 °C dans une solution aqueuse à 18%, ainsi que les composés décrits dans le brevet USP 3 372 149 incorporé par référence,

- les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10 000 à 1 000 000 et de préférence de 15 000 à 500 000 résultant de la copolymérisation:

- d'au moins un monomère décrit ci-après,
- de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
- de polyéthylène glycol, et
- d'un réticulant poly insaturé,

décrits dans le brevet français 2 189 434 incorporé par référence.

Le réticulant est pris dans le groupe constitué par: le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucro-ses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Le monomère a) peut être d'un type très varié, par exemple, un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou méthacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dans le radical alkyle a de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un dérivé hétérocyclique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyle ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

Le polyéthylène glycol a un poids moléculaire compris entre 200 et plusieurs millions et de préférence entre 300 et 30 000.

Ces copolymères greffés et réticulés sont de préférence constitués:

a) de 3 à 95% en poids d'au moins un monomère cosmétique choisi dans le groupe constitué par: l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de lauryle, l'éthylvinyléther, le cétylvinyléther, le stéarylvinyléther, l'héxène-1, l'octadécène, la N-vinylpyrrolidone et le mono maléate de N,N-diéthylaminoéthyle, l'anhydride maléique et le maléate de diéthyle,

b) de 3 à 95% en poids de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,

c) de 2 à 50% en poids et de préférence de 5 à 30% de polyéthylène glycol,

d) de 0,01 à 8% en poids d'un réticulant tel que défini ci-dessus, le pourcentage du réticulant étant exprimé par rapport au poids total de a) + b) + c).

(4) – Les polymères cationiques choisis dans le groupe fourni par:

a) Les polymères de formule $-A-Z-A-Z-$ (3) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence



et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué 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 groupement éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool ester et/ou uréthane, ce polymère et son procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2 162 025.

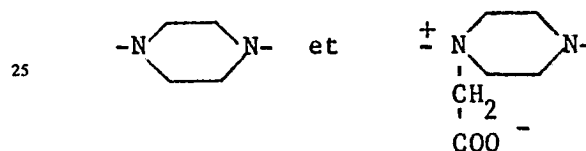
b) Le polymère de formule $-A-Z_1-A-Z_1-$ (4) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence



et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et il signifie au moins une fois le symbole B'₁;

B₁ désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, B'₁ est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle ayant éventuellement de 1 à 4 et de préférence 4 atomes de carbone, interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle.

c) Le polymère de formule $-A'-Z'-A'-Z'-$ (5) dans laquelle A' désigne un mélange de radicaux



Z' désigne B₁, B, B' ou B'₁ ayant la signification ci-dessus indiquée.

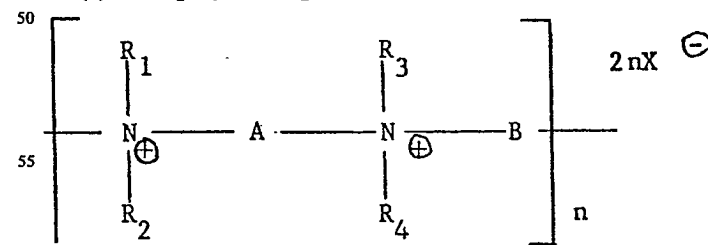
d) Les sels d'ammonium quaternaire et les produits d'oxydation des polymères de formule (3) et (4) ci-dessus indiqués sous a) et b).

Les polymères de formule (4) et de formule (5) et leur procédé de préparation sont décrits dans la demande française 2 280 361.

Les polymères de formule $A-Z-A-Z-$ (3) et $A-Z_1-A-Z_1-$ (4) peuvent être préparés comme indiqué dans le brevet français 2 152 025.

Les polymères plus particulièrement préférés sont le produit de polycondensation de la N,N'-bis-(epoxy-2,3 propyl) piperazine ou de piperazine bis acrylamide et de la piperazine comme décrit dans les exemples 1, 2 et 14 du brevet français 2 162 025, et les produits de polycondensation de pipérazine, de diglycolamine et d'épichlorhydrine ou de piperazine, d' amino-2 méthyl-2 propanediol 1,3 et d'épichlorhydrine comme décrit dans les exemples 2, 3, 4, 5 et 6 de la demande de brevet français n° 2 280 361.

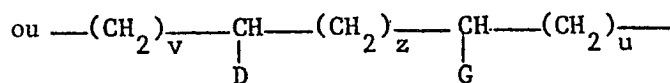
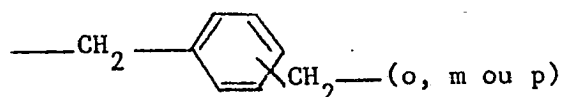
(5) – Les polymères quaternisés de formule:



– avec R₁, R₂, R₃ et R₄, égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbones ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs,

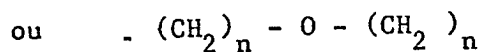
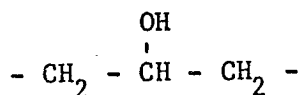
ou bien R₁ et R₂ et R₃ et R₄, ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote,

ou bien R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un groupement



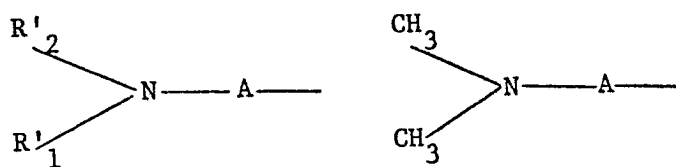
dans laquelle D et G représentent un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique ayant moins de 18 atomes de carbone, et v, z et u sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11, deux d'entre eux pouvant simultanément être égaux à 0, tels que la somme (v + z + u) soit supérieure ou égale à 1 et inférieure à 18, et tels que la somme (v + z + u) soit supérieure à 1 quand la somme (x + y + t) est égale à 0,

— un groupement divalent de formule:



n étant défini comme ci-dessus.

Les groupes terminaux des polymères de formule 7 peuvent être du type



Dans les formules générales 6 et 7, X[⊖] représente notamment un anion halogénure (bromure, iodure ou chlorure), ou un anion dérivé d'autres acides minéraux tels que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, etc..., ou encore un anion dérivé d'un acide organique sulfonique ou carboxylique, notamment un acide alcanolique ayant de 2 à 12 atomes de carbone (par exemple l'acide phénylacétique),

l'acide benzoïque, l'acide lactique, l'acide citrique, ou l'acide paratoluène-sulfonique.

Le substituant R représente de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, lorsque R' respectivement R'₁ et R'₂ représentent un radical aliphatique, il s'agit notamment d'un radical alkyle ou cycloalkyle-alkyle ayant moins de 20 atomes de carbone et n'ayant de préférence pas plus de 16 atomes de carbone et en particulier de 1 à 8 atomes de carbone.

Lorsque R' respectivement R'₁ représentent un radical alicyclique, il s'agit notamment d'un radical cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons.

Lorsque R' respectivement R'₁ représentent un radical arylaliphatique, il s'agit notamment d'un radical aralkyle tel qu'un radical phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone; lorsque deux restes R et R' ou R'₁ et R'₂ attachés à un même atome d'azote constituent avec celui-ci un cycle, R et R' ou R'₁ et R'₂ peuvent représenter ensemble notamment un radical polyméthylène ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et le cycle peut comporter un second hétéroatome, par exemple d'oxygène ou de soufre et en particulier peut représenter le radical $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$;

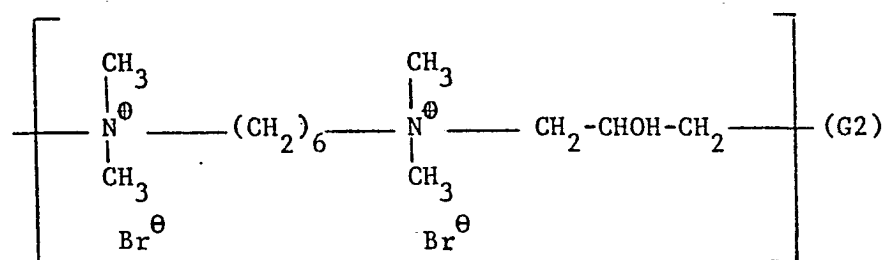
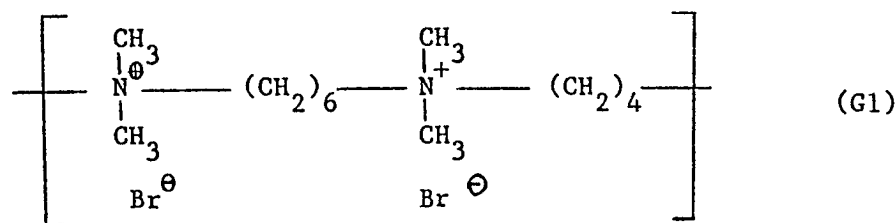
R'₁ est de préférence un radical alkyle ayant 2 à 18 atomes de carbone et notamment 2 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical cyclohexyle.

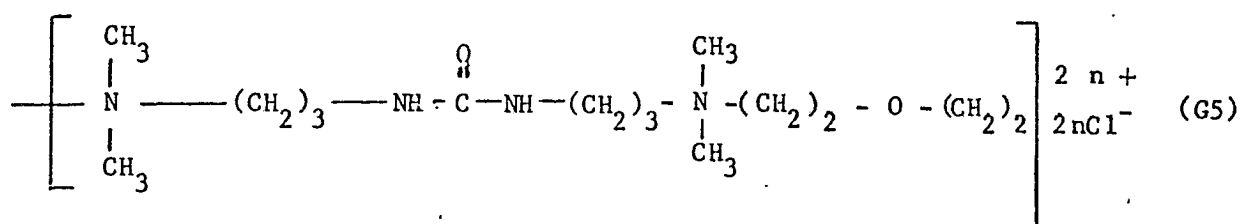
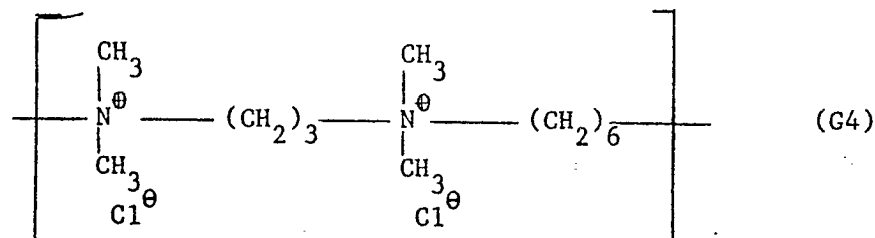
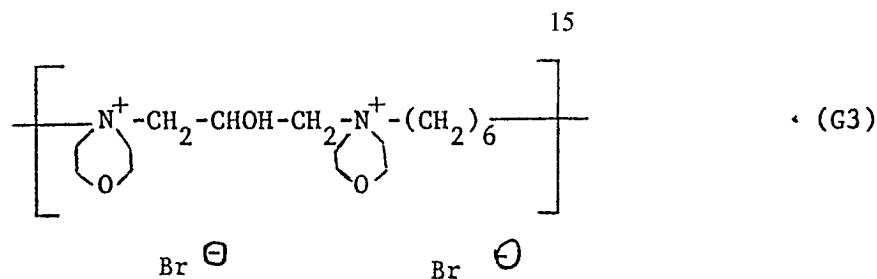
Parmi les polymères de formule (7) on citera plus particulièrement ceux pour lesquels R'₁ est un radical éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, hexadécyle, cyclohexyle, ou benzyle; A₁ est un radical polyméthylène ayant 3, 5, 6, 8, 9 ou 10 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone; et B₁ est un radical o- ou p-xylylidène, ou B₁ est un radical polyméthylène ayant 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence $\text{---CH}_2\text{---CHOH---CH}_2\text{---}$

L'invention s'étend à l'utilisation cosmétique des polymères de formule 6 ou 7 dans lesquels les groupements A, B, R ou R', A₁, B₁, R', R'₂ ont plusieurs valeurs différentes dans un même polymère 6 ou 7.

De tels polymères sont décrits en particulier dans les demandes de brevet français de la demanderesse N° 2 270 846, 7 620 261.

Les polymères préférés sont ceux comportant les motifs suivants:

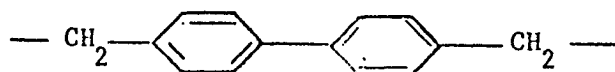




n étant égal à environ 6.

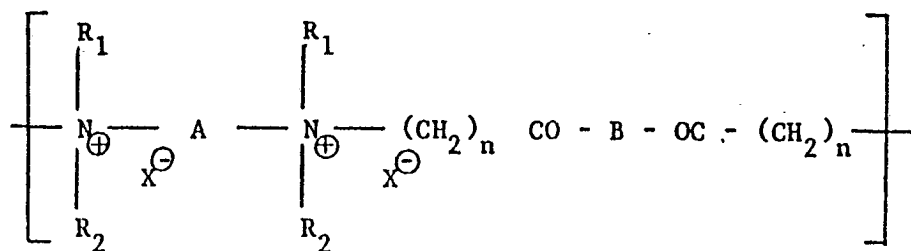
Le poly (chlorure de diméthyl butenylammonium) - α w-bis(chlorure de triethanolammonium) vendu sous la dénomination ONAMER M par la société ONYX Chemical Co.

D'autres polymères de ce type et pouvant être utilisés dans la mise en œuvre de l'invention sont ceux décrits dans la demande de brevet français 2 336 434 et, en particulier, ceux répondant à la formule susmentionnée dans laquelle B désigne un groupement:



Des polymères de ce type sont également décrits dans les brevets des EUA 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945, 4 027 020, incorporés par référence.

On peut également utiliser selon l'invention des polymères de type ionène susnommé et répondant à la formule:

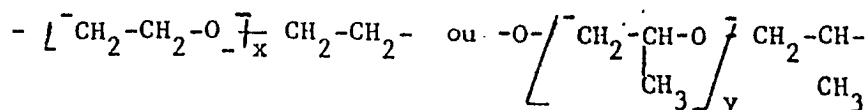


dans laquelle:

A désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé;

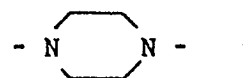
B désigne:

(a) un reste de glycol de formule $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules

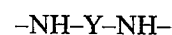


où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule:



(c) un reste de diamine bis-primaire de formule:



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
(d) un groupement uréylène de formule $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$
 R_1 désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone;

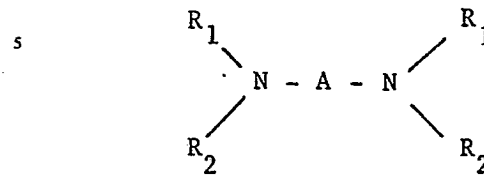
R_2 désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux R_2 peuvent également désigner des groupements méthylène reliés entre eux et formant avec A, lorsque A désigne un radical éthylène et les deux atomes d'azote, un radical bivalent dérivé de la pipérazine répondant à la formule:



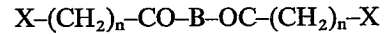
X^- désigne un halogénure et, en particulier, bromure ou chlorure,

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

Ces polymères sont préparés suivant des procédés connus en eux-mêmes par polycondensation d'une diamine bis tertiaire, de formule:

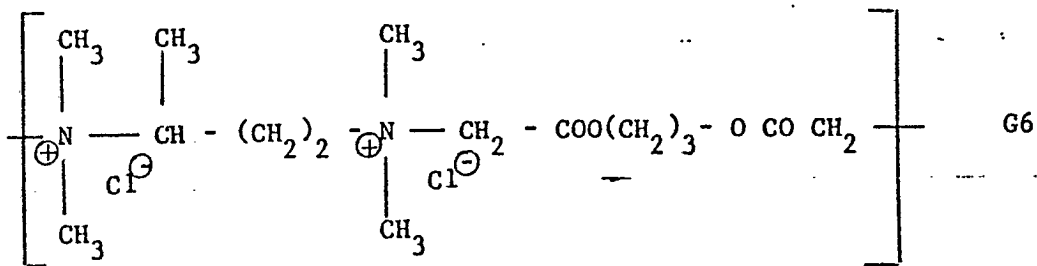


avec un composé bis-halo-arylé de formule:

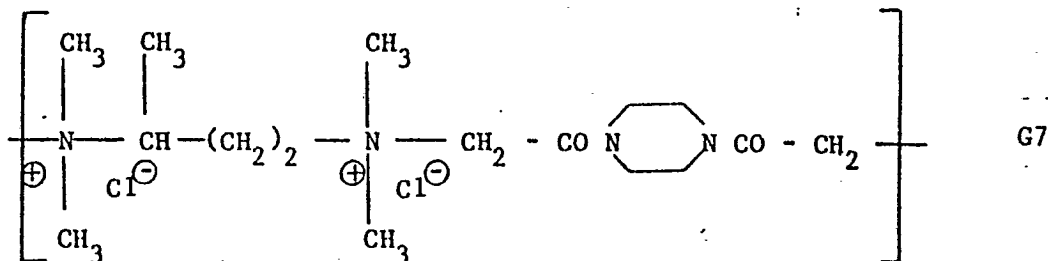


les différents substituants ayant les mêmes significations que 15 mentionnées ci-dessus.

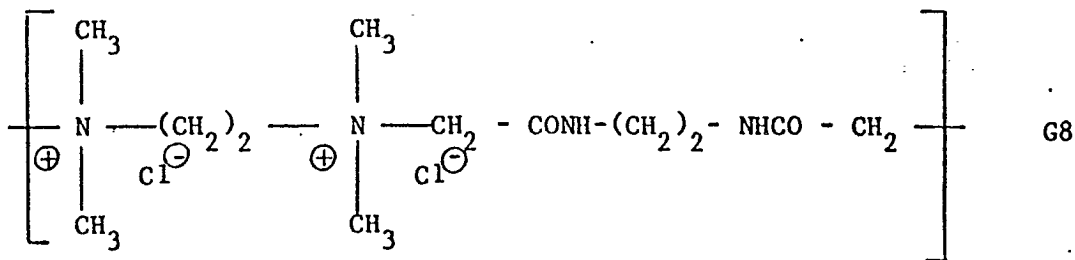
Parmi ces polymères ceux plus particulièrement préférés sont ceux comportant les motifs suivants qui ont été préparés par polycondensation.



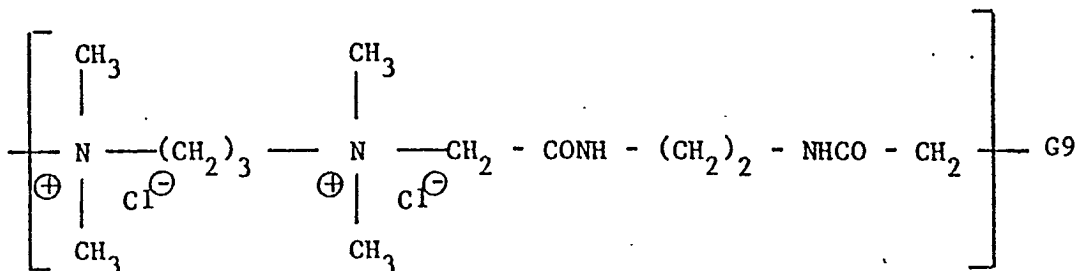
de viscosité absolue 0,99 cps



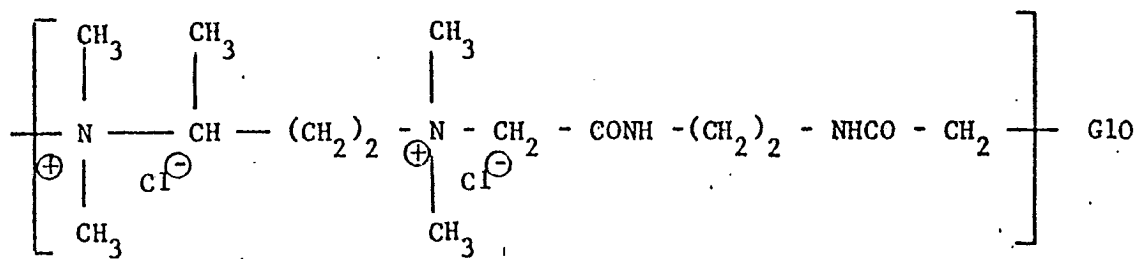
de viscosité absolue 1,62 cps



de viscosité absolue 1,39 cps

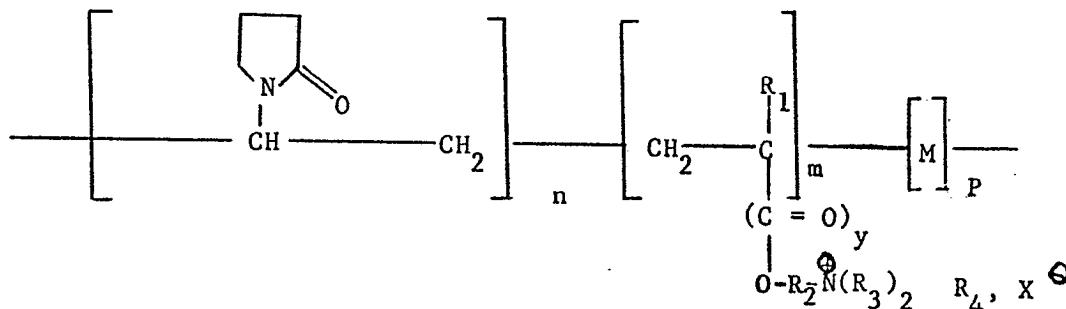


de viscosité absolue 1,94 cps




de viscosité absolue 1,73 cps.

(6) Les copolymères de la vinylpyrrolidone de formule:



dans laquelle n est compris entre 20 et 99 et de préférence entre 40 et 90 moles% et m est compris entre 1 et 80 et de préférence entre 5 et 40 moles%; p représente 0 à 50 moles%, et n + m + p = 100; R₁ représente H ou CH₃; y désigne 0 ou 1; R₂ est -CH₂-CHOH-CH₂- ou C_xH_{2x} dans

lequel x = 2 à 18; R₃ représente CH₃, C₂H₅, -CH₂ ;

R₄ désigne CH₃, C₂H₅.

X⁻ est choisi parmi Cl, Br, I, 1/2 SO₄, HSO₄, CH₃SO₃; et M est un motif monomère résultant de l'hétéropolymérisation utilisant au choix un monomère vinylique copolymérisable. Les polymères peuvent être préparés suivant le procédé décrit dans le brevet français 2 077 143.

Les copolymères préférés ont un poids moléculaire compris entre environ 100 000 et 1 000 000 tels que les produits commerciaux «Gafquat 734» et «Gafquat 755» de la «GAF CORPORATION» à New York.

(7) Les polyamino-amides (A) comme décrits ci-après:

(8) Les polyamino amides réticulés alkyles ou non choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide sur une polyamine. Le composé acide est choisi parmi (i) les organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, de préférence avec les alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires et mono- ou secondaires. 0 à 40 moles% de cette polyamine peuvent être remplacées par une amine bis primaire de préférence l'éthylènediamine ou par une amine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles% peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis insaturés; la réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyami-

nopolyamide (A) et généralement de 0,025 à environ 0,2 et en particulier de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A).

Ce polymère réticulé est parfaitement soluble dans l'eau à 10% sans formation de gel; la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25 °C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 centipoises.

Les acides utilisables pour la préparation des polyamino-polyamide (A) sont choisis parmi:

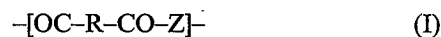
— les acides organiques dicarboxyliques saturés ayant de 6 à 10 atomes de carbone, par exemple les acides adipiques, triméthyl-2,2,4 et -2,4,4 adipique, téréphtaliques, les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

On peut également utiliser les esters des acides ci-dessus cités ou des mélanges de deux ou plusieurs acides carboxyliques ou de leurs esters.

Les polyamines utilisables pour la préparation des polyamino-polyamides (A) sont choisis parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires mono ou dissecondaires, par exemple la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, la triéthylène tétramine et leurs mélanges.

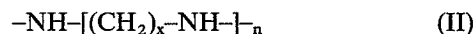
On utilise de préférence une quantité d'acide dicarboxylique et d'amines en proportions équimoléculaires par rapport aux groupements amines primaires de poly-alcoylène-polyamines.

La constitution des polyamino amides préférés (A) peut être représentée par la formule générale (I)



où R représente un radical bivalent qui dérive de l'acide utilisé ou du produit d'addition de l'acide avec l'amine bis-primaire ou bis-secondaire. Z représente:

1) dans les proportions de 60 à 100 moles%, le radical



où x = 2 et n = 2 ou 3 ou bien
x = 3 et n = 2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétramine ou de la dipropylène triamine;

2) dans les proportions de 0 à 40 moles% le radical (II) ci-dessus, dans lequel $x = 2$ et $n = 1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical



dérivant de la pipérazine;

3) dans les proportions de 0 à 20 moles% le radical $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ dérivant de l'hexaméthylènediamine.

La préparation des polyamino-amides (A) est décrite plus en détail dans la demande de brevet française n° 2 252 840.

Les polyamino-polyamides ainsi obtenus sont ensuite réticulés par addition d'un agent réticulant. On utilise comme agent réticulant un composé bifonctionnel choisi parmi (a) les épihalohydrines, par exemple l'épichlorhydrine; (b) les diépoxydes par exemple le diglycidyléther, le N,N'-bis-époxy propyl pipérazine; (c) les dianhydrides, par exemple le dianhydride de l'acide butane tétracarboxylique, le dianhydride de l'acide pyromellitique; (d) les dérivés bis insaturés, par exemple la divinylsulfone, le méthylène bis acrylamide.

Les réactions de réticulation sont réalisées entre 20 °C, à partir de solutions aqueuses de 20 à 30% de polyamino-polyamide auxquelles on ajoute l'agent réticulant par très petites fractions jusqu'à obtenir un accroissement important de la viscosité mais sans toutefois atteindre le gel qui ne se solubiliserait plus dans l'eau. La concentration est alors rapidement ajustée à 10% par addition d'eau et le milieu réactionnel éventuellement refroidi.

Les groupements amines secondaires des polyamino-amides réticulés peuvent être alcoylés.

On peut utiliser comme agent alcoylant:

un époxyde, par exemple le glycidol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène;

un composé à double liaison éthylénique, par exemple l'acrylamide.

L'alcoylation des polyamino-amides réticulés est réalisée en solution aqueuse, à la concentration de 10 à 30%, à une température comprise entre 10 et 95 °C. Le taux d'alcoylation par rapport à la basicité totale varie de 0 à 80%.

Les polyamino-amides réticulés et éventuellement alcoylés ne comportent pas de groupement réactif et n'ont pas de propriétés alcoylantes et sont chimiquement stables.

Parmi les polymères polyamino-amides (A) et les polymères polyamino-amides (A) réticulés et éventuellement alcoylés préférés figurent les polymères ci-après:

Le polymère dénommé K I résultant de la polycondensation de quantités équimolaires d'acide adipique et de diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K Ia résultant de la réticulation du polymère K I avec l'épichlorhydrine (11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine).

Le polymère réticulé dénommé K Ib résultant de la réticulation du polymère K I avec le méthylène-bis-acrylamide (12,1 moles de méthylène-bis-acrylamide par 100 groupements amine du polyamino-polyamide).

Le polymère dénommé K Ic résultant de la réticulation du polymère K I avec la N,N'-bis-époxy-propyl-pipérazine (7,3 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K Id résultant de la réticulation du polymère K I par la divinyl sulfone (13,9 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K Ie résultant de la réticulation du polymère K I avec le bis-acrylamide de la pipérazine.

Le polymère dénommé K II résultant de la polycondensation de 3 moles d'acide adipique avec une mole de pipérazine et 2 moles de diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K IIa résultant de la réticulation du polymère K II avec l'épichlorhydrine (13,2 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K III résultant de la polycondensation de quantités équimolaires d'acide adipique et de triéthylène tétramine.

Le polymère dénommé K IIIa résultant de la réticulation du polymère K III avec l'épichlorhydrine (7,8 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K IIIb résultant de la réticulation du polymère K III avec le méthylène-bis-acrylamide (3,4 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K IV résultant de la polycondensation du produit de réaction de 2 moles d'itaconate de méthyle et de 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K IVa résultant de la réticulation du polymère K IV avec l'épichlorhydrine (22 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K IVb résultant de la réticulation du polymère K IV avec le méthylène-bis-acrylamide (16 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K V résultant de la polycondensation d'un mélange de 2 moles d'acrylate de méthyl et de 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K Va résultant de la réticulation du polymère K V avec l'épichlorhydrine.

Le polymère dénommé K VI résultant de la polycondensation d'un mélange de 2 moles de méthacrylate de méthyle et de 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K VIa résultant de la réticulation du polymère K VI avec le méthylène-bis-acrylamide (21,4 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère K VII résultant de l'alcoylation au glycidol du polymère K Ia.

Le polymère dénommé K VIII résultant de l'alcoylation à l'acrylamide du polymère K Ia.

La préparation de tous ces polymères est décrite dans la demande française N° 2 252 840.

(9) Les polyamino-amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyamino-amide (A ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par:

(I) les composés choisis dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines (2) les bis azetidinium, (3) les bis haloacyles diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles;

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines, (2) les bis azetidinium, (3) les bis haloacyles de diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines, (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a);

(III) le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaires alcoylables totalement ou partiellement avec un

agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol, la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 moles, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino amide.

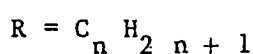
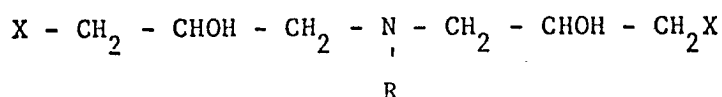
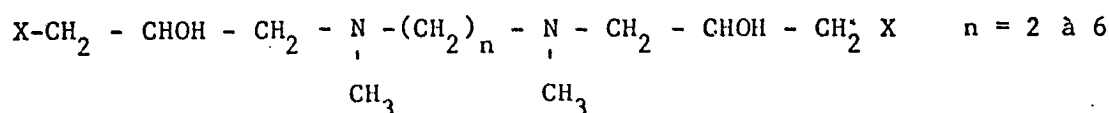
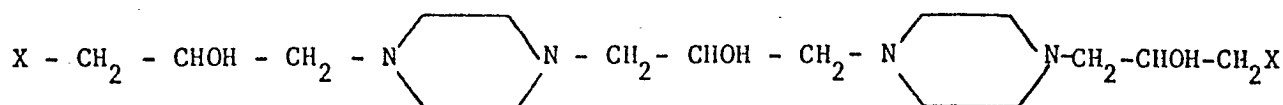
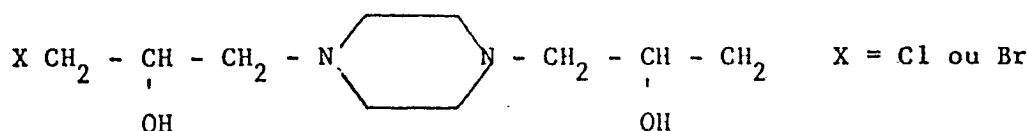
Les bis halohydrines sont obtenues par réaction d'une épihalohydrine comme l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine avec des composés bifonctionnels comme des bis

amines secondaires, des amines primaires, des diols, des bis phénols ou des bis mercaptans.

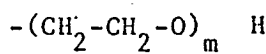
Elles peuvent être des intermédiaires directs pour la préparation des bis époxydes, mais, inversement, elles peuvent en dériver par ouverture du cycle oxirane avec un hydracide comme l'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

Dans les deux cas, l'atome d'halogène peut être relié au dernier ou à l'avant-dernier atome de carbone sans que sa position soit préjudiciable à la réactivité du réticulant ou aux propriétés du produit final.

A titre d'exemples, on peut citer les dihalohydrines suivantes:

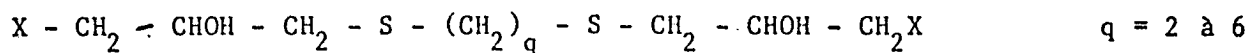
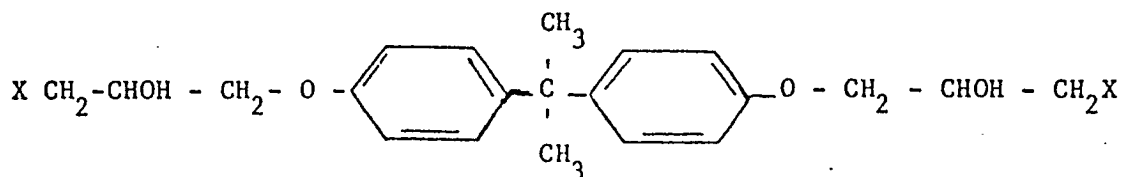
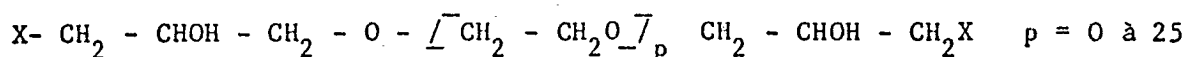


ou encore



$$n = 1 \text{ à } 18$$

$$m = 1 \text{ ou } 2$$



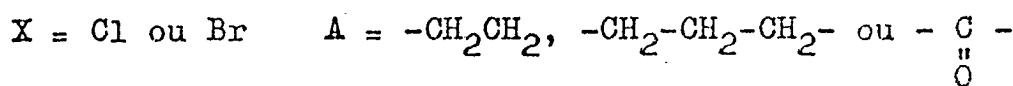
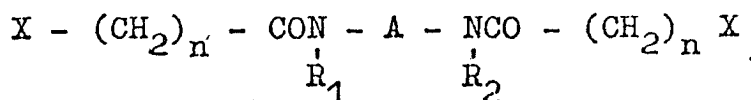
Les composés bis azétidinium dérivent des N,N dialcoyl halogéno hydroxy propylamines par cyclisation.

Cependant, la cyclisation peut être difficile pour certaines amines stériquement encombrées.

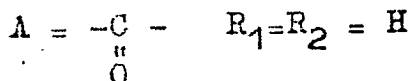
Comme la réactivité des groupements azétidinium est peu différente de celles des groupements épihalohydrine, on pourra utiliser aux fins de l'invention les composés, dérivés

des bis halohydrines pour lesquelles les motifs halohydrine sont reliés au reste de la molécule par des groupements azote tertiaire, et comportant deux groupements azétidinium ou un groupement azétidinium et un groupement halohydrine.

Les bis haloacyl de diamines utilisables comme réticulants peuvent être représentés par la formule suivante

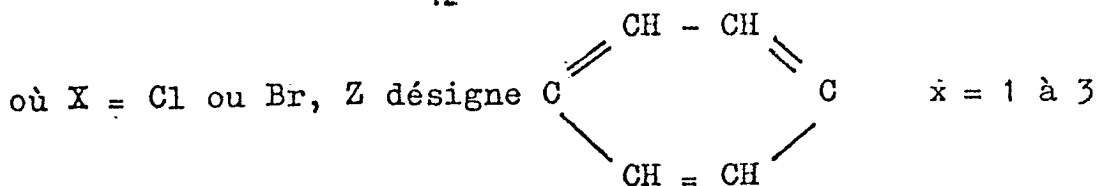
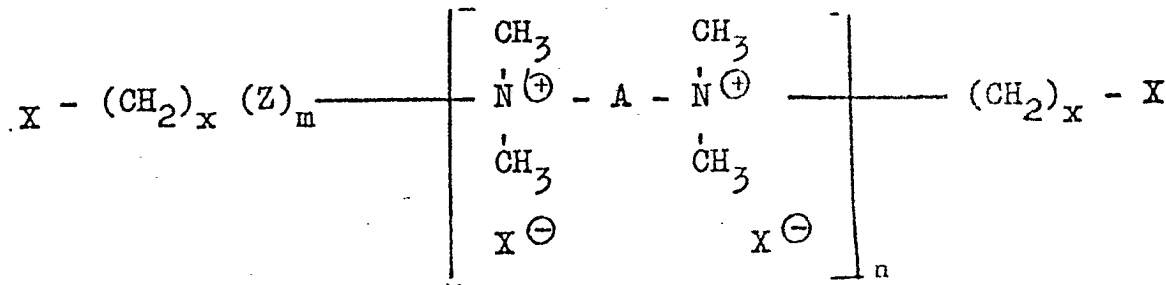


n désigne un nombre compris entre 1 et 10
 $R_1 = R_2 = H$ où R_1 et R_2 peuvent être reliés entre eux et désigner ensemble le radical éthylène. Quand



Sont particulièrement intéressants aux fins de l'invention, les bis chloroacétyl ou les bis bromo undecanoyl de l'éthylène diamine ou de la pipérazine.

Les bis halogénures d'alcoyles utilisables selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale suivante:



$m = 0$ ou 1 , $n = 0$ ou 1

m et n ne pouvant en même temps désigner 1. Quand $m = 1$ $x = 1$

A désigne un radical hydrocarboné saturé divalent en C_2 , C_3 , C_4 ou C_6 ou bien le radical hydroxy-2 propylène.

Les oligomères utilisables dans l'esprit de l'invention sont des mélanges statistiques de composés obtenus par réaction d'un composé (a) décrit dans les groupes I et II avec un composé bifonctionnel (b) réactif vis-à-vis de ces composés (a), c'est-à-dire d'une façon générale les amines bis secondaires comme la pipérazine, les amines bis tertiaires comme les N,N,N',N' -tétraméthyl éthylène-, propylène-, butylène-, ou hexaméthylène-diamine, les bis-mercaptans tels que l'éthane dithiol-1,2 ou les bis-phénols tels que le «Bis phénol A» ou (dihydroxy-4,4'-diphényl)-2,2 propane.

Les proportions molaires de b par rapport à a sont comprises entre 0,1 et 0,9.

Les réactions d'oligomérisation sont généralement réalisées à des températures comprises entre 0 et 95 °C et de préférence de 0° à 50 °C dans l'eau, ou dans un solvant comme l'isopropanol, le t-butanol, l'acétone, le benzène, le toluène, le diméthyl-formamide, le chloroforme.

Les réactions de quaternisation conduisant à un produit de quaternisation décrit ci-dessus sous III sont réalisées entre 0 et 90 °C dans l'eau ou dans un solvant comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le t-butanol, les alcoxy éthanols, l'acétone, le benzène, le toluène, le diméthylformamide, le chloroforme.

Les groupements amines secondaires des polymères polyamino-amides réticulés ci-dessus peuvent être alcoylés, ce qui augmente leur solubilité dans l'eau.

On peut utiliser comme agent alcoylant:

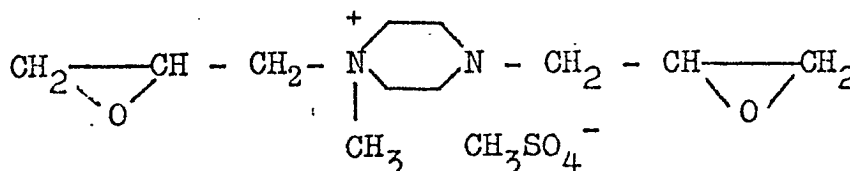
- (1) un époxyde, par exemple le glycidol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène;
- (2) un composé à double liaison éthylénique, par exemple l'acrylamide.

L'alcoylation des polyamino-amides réticulés réalisée en solution aqueuse, à la concentration de 10 à 30%, à une température comprise entre 10 et 95 °C.

Parmi les réticulants et les polymères réticulés préférés choisis parmi ceux ci-dessus décrits, on peut énumérer les suivants:

Réticulant R Ia -

Ce réticulant, de formule



est préparé comme indiqué ci-après:

A 236 g de solution chloroformique contenant 57,2 g (0,289 mole) de bis (époxypropyl) pipérazine on ajoute en une heure, 36,4 g (0,289 mole) de sulfate de diméthyle en maintenant le milieu réactionnel sous agitation à 30 °C.

Le dérivé quaternisé est ensuite précipité de sa solution dans un grand excès d'éther. Après séchage, on recueille une huile très visqueuse. Son titre en époxyde est de 5,19 meq/g.

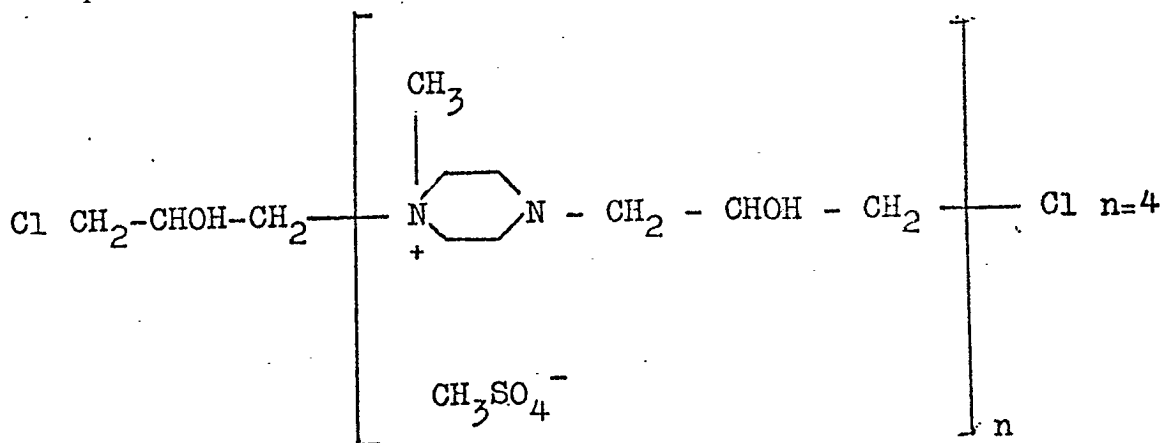
Polymère KA Ib -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R Ia, comme indiqué ci-après:

A 500 g de solution aqueuse contenant 100 g (0,585 équivalent d'amine) de polyamino-amide K I (préparé par condensation de quantités équimolaires d'acide adipique et de diéthylènetriamine), on ajoute à température ambiante, 22 g (0,057 mole) du réticulant R Ia, puis on porte la température du milieu réactionnel à 90 °C.

Réticulant R Va -

Réticulant quaternisé de formule:



est préparé de la façon suivante:

A 330 g de solution aqueuse contenant 67,7 g (0,752 équivalent d'amine) du réticulant R IVa, on ajoute en une heure et sans dépasser 30 °C, 47,4 g (0,376 mole) de sulfate de diméthyle. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation encore 2 heures à cette température.

Polymère KA Vb -

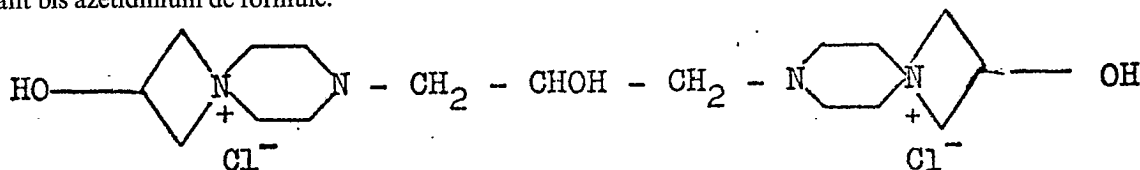
Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R Va de la façon suivante:

20 A 327,7 g de solution aqueuse contenant 65,5 g (0,383 équivalent d'amine) polyamino-amide K I, on ajoute, à température ambiante, 155 g de solution aqueuse contenant 47,25 g de réticulant préparé ci-dessus. Après 4 heures de chauffage à 85 °C, le milieu réactionnel gélifie.

25 Par addition rapide de 645 g d'eau, on obtient une solution limpide à 10% de matière active. La viscosité mesurée à 25 °C est de 0,47 poise à 67,18 sec.⁻¹.

Réticulant R VIa -

Ce réticulant bis azétidinium de formule:



est préparé comme indiqué ci-après:

A 50 g (0,212 mole) de bis pipérazine-1,3 propanol-2, préparé par addition de l'épichlorhydrine sur la pipérazine, selon l'exemple 15 de la demande française N° 7 242 279 du 29 novembre 1972, dissous dans 100 g d'alcool absolu, on ajoute, entre 0 et 5 °C, 43,5 g (0,47 mole) d'épichlorhydrine. Le milieu réactionnel est abandonné 24 heures à 0 °C puis le réticulant est précipité de sa solution dans un grand excès d'éther. On isole un solide blanc présentant un point de ramollissement vers 120 °C.

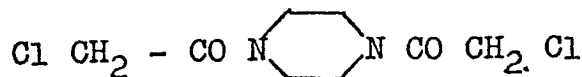
Polymère KA VIb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R VIa de la façon suivante:

45 A 386 g de solution aqueuse contenant 77,2 g (0,452 équivalent d'amine) de polyamino amide K I, on ajoute, à température ambiante, 15,4 g (0,036 mole) de réticulant R VIa. Après 2 h 30 de chauffage à 90 °C le milieu gélifie. Par addition rapide de 525 g d'eau, on obtient une solution limpide à 10% de matière active. La viscosité mesurée à 25 °C est de 0,7 poise à 67,18 sec.⁻¹.

Réticulant R VIIa -

Ce réticulant bis-(chloracétyl)pipérazine de formule:



est préparé par condensation de 2 molécules de chlorure de chloracétyle sur une molécule de pipérazine en présence d'hydroxyde de sodium ou de méthylate de sodium.

60 ambiante, 24 g (0,1 mole) de bis-(chloracétyl) pipérazine, puis on porte la température du milieu réactionnel à 90 °C. Après 30 minutes de chauffage on observe une gélification du milieu.

Polymère K VIIb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R VIIa de la façon suivante:

A 1000 g de solution aqueuse contenant 200 g (1,170 éq d'amine) du polyamino amide K I, on ajoute, à température

65 On ajoute rapidement 1216 g d'eau et on poursuit le chauffage à 80 °C pendant une heure. On obtient une solution limpide à 10% de matière active dont la viscosité mesurée à 25 °C est de 0,29 poise à 88,41 sec.⁻¹.

Réticulant R VIIIa -

Ce réticulant bis-(1,1-bromo undécanoyle) pipérazine de formule:



est préparé par condensation de 2 moles de bromure de bromoundécanoyle sur une mole de pipérazine en présence d'hydroxyde de sodium ou de méthylate de sodium.

Polymère KA VIIIb -

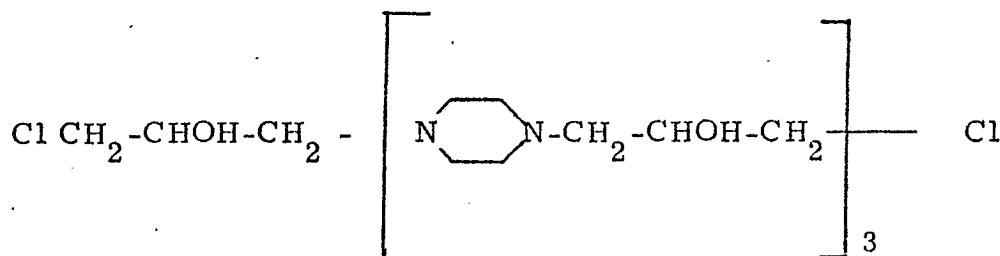
Ce polymère est obtenu par condensation du polymère K I avec le réticulant R VIIIa de la façon suivante:

A 113,3 g de solution aqueuse contenant 56,7 g (0,33) eq. d'amine) de polyamino amide K I, on ajoute, à température

ambiante, 60 g d'une solution isopropanolique contenant 10 g (0,017 mole) de bis-(1,1-bromo undécanoyle) pipérazine. Le milieu réactionnel est chauffé 2 h 30 à reflux de solvant. On distille alors l'isopropanol tout en ajoutant de l'eau jusqu'à l'obtention d'une solution aqueuse de résine à 10% de matière active. La solution est légèrement opalescente, sa viscosité mesurée à 25 °C est de 0,052 poise à 87,93 15 sec.⁻¹.

Réticulant R IXa

Ce réticulant oligomère statistique de formule:



est préparé à partir d'épichlorhydrine, de pipérazine et de soude dans les proportions molaires 4/3/2.

A 1149 g de solution aqueuse contenant 172 g (2 moles) de pipérazine on ajoute en 1 heure 246,7 g (2,66 moles) d'épichlorhydrine en maintenant le milieu réactionnel sous agitation et à 20 °C.

Après une nouvelle heure d'agitation à 20 °C on ajoute à la même température et en l'espace d'une heure 133 g (1,33 mole) d'hydroxyde de sodium à 40%. On observe une précipitation au cours de la neutralisation. On ajoute 638 g d'eau et on chauffe quelques minutes à 50 °C pour obtenir une solution limpide.

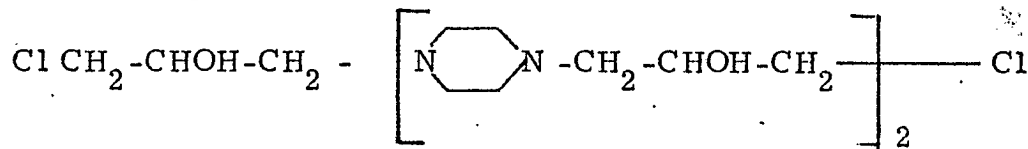
Polymère KA IXb -

Ce polymère est préparé par réticulation du polymère K I avec le réticulant R IXa de la façon suivante:

A 2000 g de solution aqueuse contenant 400 g (2,34 équivalents d'amines) de polyaminoamide K I, on ajoute 584 g de solution aqueuse contenant 99,8 g de réticulant R IXa, puis le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 90 °C pendant 5 heures. On ajoute alors 2414 g d'eau pour obtenir une solution limpide à 10% de matière active et dont la viscosité mesurée à 25 °C est de 0,22 poise.

Réticulant R Xa

Ce réticulant oligomère statistique de formule:



est préparé à partir d'épichlorhydrine, pipérazine et de soude dans les proportions molaires 3/2/1.

A 1221 g de solution aqueuse contenant 172 g (2 moles) de pipérazine on ajoute en 1 heure et à 20 °C 277,5 g (3 moles) d'épichlorhydrine, en maintenant le milieu réactionnel sous agitation et à 20 °C. Après une nouvelle heure d'agitation on ajoute, à la température de 20 °C, 100 g (1 mole) d'hydroxyde de sodium en solution à 40% dans l'eau.

Par addition de 727,5 g d'eau et après quelques minutes de chauffage on obtient une solution limpide.

Polymère KA Xb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec réticulant R Xa de la façon suivante:

A 2000 g de solution aqueuse contenant 400 g (2,34 équivalents d'amines) de polyamino-amide K I, on ajoute 472 g de solution aqueuse contenant 83,8 de réticulant préparé dans l'exemple Xa.

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 90 °C et après 4 heures de chauffage on observe une gélification de la solution.

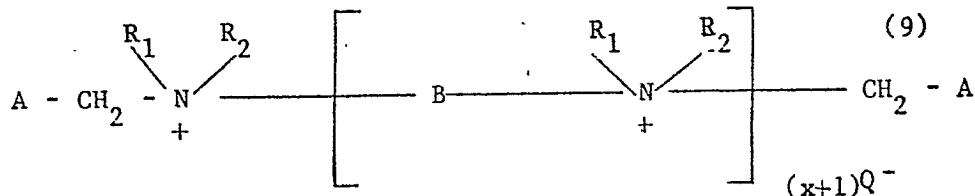
La solution est ramenée rapidement à 10% de matière active par addition de 2326 g d'eau.

On obtient une solution limpide dont la viscosité mesurée à 25 °C est de 0,64 poise à 88,4 sec.⁻¹.

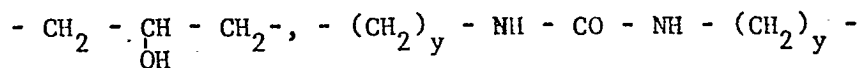
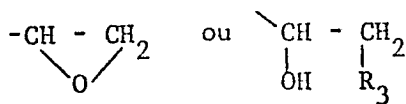
Ces réticulants et polymères ci-dessus indiqués sont décrits dans la demande française N° 7 706 031 du 2 mars 1977.

(10) – Les dérivés de polyamino-amides solubles dans l'eau résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels.

Les polyaminoamides plus particulièrement utilisables dans la présente invention sont des composés résultant de la réaction de polyalcoylène polyamines contenant deux groupements amino primaires, au moins un groupement amino secondaire et des groupements alcoylène renfermant 2 à 4



où x désigne un nombre entier compris entre 0 et 7, A désigne un groupement



où y est égal à un nombre entier de 1 à 4, Q⁻ désigne halogène, sulfate, méthosulfate.

Les polymères plus particulièrement préférés sont ceux pour lesquels A désigne $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ R₁ et R₂ désignent un

groupement alcoyle inférieur et en particulier méthyle et x est égal à 0.

La quantité d'agent d'alcoylation bifonctionnel est telle qu'il se forme des dérivés de polyamino-amides de poids moléculaire élevé mais solubles dans l'eau.

De tels polymères sont décrits entre autres dans le brevet français 1 583 363.

Des polymères préférés de ce type sont les copolymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle.

Les composés permettant d'obtenir des résultats particulièrement remarquables sont les copolymères acide adipique-diméthylamino hydroxypropyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F₄ ou F₈ par la Société Sandoz.

Ces copolymères ont une teneur en azote de 17,0 à 18,0% en poids, une viscosité mesurée dans une solution aqueuse à 30% en poids de 350 à 800 centipoises à 20 °C (déterminé par un viscosimètre Brookfiels utilisant une broche N° 3 à 30 tours par minute).

(11) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire

atomes de carbone avec des acides dicarboxyliques répondant à la formule:



dans laquelle m désigne un nombre entier de 4 à 8 ou avec un dérivé de tels acides. Le rapport molaire de ces réactifs est compris de préférence entre 4 : 5 et 6 : 5.

Le polyamide résultant de cette réaction est alcoylé par des agents d'alcoylation bifonctionnels répondant à la

formule:

où R₃ désigne halogène et de préférence chlore ou brome,

R₁ et R₂ désignent un groupement alcoyle ou hydroxyalcoyle inférieur, comportant 1 à 4 atomes de carbone,

B représente un radical alcoylène contenant 2 à 6 atomes de carbone, un radical

d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1, les brevets USA 3 227 615, 2 961 347.

Des polymères particulièrement préférés sont ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Hercules Incorporated ayant une viscosité à 25 °C de 30 cps, à 10% en solution aqueuse sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la Société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique:époxypropyl diéthylène-triamine.

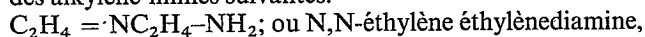
(12) Les polyalkylène-amines choisies dans le groupe formé par:

— les produits de polymérisation de l'éthylène-imine et de ses homologues portant éventuellement des substituants et qui sont obtenus généralement en présence de catalyseurs acides, comme indiqué notamment dans le brevet US 2 182 306. Le catalyseur de polymérisation peut être aussi un agent oxydant ou un tensio-actif comme les produits oxyéthylénés. Parmi ces polymères, on peut mentionner les polymères d'éthylène-imine, de propyléthylène-imine, de butylène-imine, de phényléthylène-imine ou de cyclohexyléthylène-imine, ainsi que les copolymères d'alkylène-imines avec l'acide acrylique et ses dérivés en présence d'amines à poids moléculaire élevé, ou d'oxyde d'éthylène;

— les polyalkylène-imines résultant de la polymérisation d'alkylène-imines de formule:



dans laquelle R est un radical alkylène-1,2 et n un nombre entier inférieur à 4, obtenus par simple chauffage ou en milieu aqueux en présence d'un acide comme indiqué dans le brevet US N° 2 553 696. Parmi ces polyalkylènes-imines, on peut mentionner celles qui sont obtenues par polymérisation des alkylène-imines suivantes:



$C_2H_4 = NC_2H_4-NHC_2H_4-NH_2$; ou N,N-éthylène diéthylène triamine,

$C_2H_4 = N(C_2H_4NH)_2-C_2H_4-NH_2$, ou N,N-éthylène triéthylène tétramine,

$(CH_3)_2C_2H_3 = NC_2H_3(CH_3)NH_2$; (N,N-1,2 propylène) 1,2 propylène diamine,

$(CH_3)_2C_2H_3 = NC_2H_3(CH_3)NHC_2H_3(CH_3)NH_2$; ou N,N-(1,2 propylène) di 1,2-propylène triamine;

$(CH_3)_2C_2H_3 = N[C_2H_3(CH_3)NH]_2C_2H_3(CH_3)NH_2$, N,N-(1,2 propylène) tri-1,2 propylène tétramine;

$(CH_3)_2C_2H_2 = NCH(CH_3)CH(CH_3)NH_2$, N,N-(2,3-butylène) 2,3 butylène diamine.

- les polyéthylène-imines préparées selon le procédé du brevet US n° 2 806 839 par chauffage de composés hétérocycliques dont le cycle comporte d'une part un groupement cétonique et d'autre part un atome d'oxygène et un atome d'azote situés respectivement en position α par rapport au groupe cétonique, comme par exemple les uréthanes cycliques et les 2-oxazolidones éventuellement substitués sur l'atome d'azote, le chauffage s'effectuant sous pression réduite avec élimination complète de CO_2 par ouverture du cycle, suivi d'une polymérisation;

- les polymères résultant de la condensation d'alkylène-imines telles que l'éthylène-imine, la méthyléthylène-imine ou la N-phényléthylène-imine, sur des composés soufrés tels que le disulfure de carbone, le sulfure de carbonyle, le thiophosgène ou le chlorure de soufre, comme indiqué dans le brevet US n° 2 208 095.

Sont également utilisables dans le cadre de la présente invention les dérivés partiellement alcoylés des polyéthylène imines susmentionnés dont le degré d'alcoylation est compris entre 10 et 50%. Des polymères de ce type plus particulièrement préférés sont ceux résultant de l'alcoylation avec le bromure d'octadécyle, le chlorure d'octadécyle, le chlorure d'heptadécyle, le bromure de tétradécyle, le sulfate d'hexadécyle, le chlorure de dodécyle, le bromure de decyle. De tels polymères sont décrits dans le brevet français 2 039 151.

D'autres polymères de ce type sont les dérivés alcoylés des polyéthylène imines susdésignés préparés par réaction d'une partie en poids d'oxyde d'éthylène ou de propylène sur une partie en poids de polyéthylène-imine tels que décrits dans le brevet français 1 506 349.

Parmi les polyéthylène imines et leurs dérivés plus particulièrement préférés, on peut citer les produits vendus sous les dénominations: PEI 6; PEI 12; PEI 18; PEI 300; PEI 600; PEI 1200; PEI 1800;

PEI 600 E qui est une polyéthylène imine alcoylée avec de l'oxyde d'éthylène dans un rapport de 1: 0,75; TYDEX 14 et TYDEX 16 de densité d'environ 1,06 et de viscosité à 25 °C supérieure à 1000 cps. Ces polyéthylène imines sont vendus par la Société DOW CHEMICAL.

D'autres polyéthylène imines utilisables selon l'invention sont celles vendues sous la dénomination POLYMIN P de densité d20 1,07 environ, de viscosité selon Brookfield de 10 000-20 000 cps à 50% en solution aqueuse (à 10 °C et 20 t/mn), POLYMIN SN de densité d20 1,06 environ, de viscosité 800-1800 cps, à 20% en solution aqueuse POLYMIN HS de densité d20 1,07 env. et de viscosité 500-1000 cps. à 20% en solution aqueuse vendu par la société BASF.

On peut également utiliser dans le cadre de l'invention les produits de réaction de polyéthylène imine avec le formiate d'éthyle décrits dans le brevet français 2 167 801.

(13) Les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium seuls ou associés entre eux ou avec d'autres motifs tels qu'acrylamide, acrylamide substitué par exemple par un groupement alcoyle ou alcoyl-acrylate; l'azote du pyridinium pouvant être substitué par une chaîne alcoyl de C_1 à C_{12} , le noyau pyridine ou

pyridinium pouvant être substitué par 0 à 3 groupements alcoyle.

A titre d'exemple, on peut citer:

- la polyvinylpyridine,

- le bromure de poly 1-butyl, 4-vinylpyridinium,

- le copolymère de bromure de 1-lauryl 4-vinyl pyridinium et bromure de 1-butyl 4-vinyl pyridinium,

- le copolymère de bromure de 1-lauryl 4-vinyl pyridinium et de bromure de 1-éthyl 4-vinyl pyridinium,

- le copolymère de 2-vinylpyridine et de chlorure de 1-benzyl 2-méthyl 5-vinylpyridinium,

- le copolymère d'acrylamide et de méthylsulfate de 1,2-diméthyl 5-vinyl pyridinium,

- le copolymère de méthacrylamide et de chlorure de 1-benzyl 2-vinyl pyridinium,

- le copolymère de méthylméthacrylate et de méthylsulfate de 1,2-diméthyl 5-vinyl pyridinium,

- le copolymère d'éthylacrylate et de 2-méthyl 5-vinyl pyridine et de chlorure de 1,2-diméthyl 5-vinyl pyridinium.

(14) Les résines cationiques urée-formaldéhyde.

(15) Les polymères solubles dans l'eau, condensats de polyamines et d'épichlorhydrine tels que par exemple le condensat de tétraéthylène pentamine et d'épichlorhydrine.

(16) Les homo ou copolymères de vinylbenzylammonium tels que par exemple les polychlorure de vinyl benzyl alcoylammonium, le radical alcoyle pouvant être de préférence méthyle.

(17) Les polyureylènes quaternaires du type de ceux décrits dans le brevet belge 773 892.

Selon une variante, on peut utiliser dans les compositions selon la présente invention des polymères colorants en association avec les polymères anioniques susvisés et éventuellement d'autres polymères cationiques. De tels polymères sont entre autres:

Les polymères colorants constitués par un mélange de polymères cationiques hydrosolubles, de poids moléculaire compris entre 800 et 100 000 environ, comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou ammonium quaternaire, qui, ou bien font partie de, ou bien servent à l'accrochage direct ou indirect de composés porteurs de groupements chromophores ou chromogènes appelés dans la suite «CPGCC» aryl ou aryl aliphatiques, étant entendu que si la chaîne principale comporte des groupes amines faisant partie de CPGCC, elle comporte nécessairement, en outre, au moins 10% de groupes amine aliphatique par rapport au nombre total des groupements amine de la chaîne.

Les polycondensats cationiques utilisables comme conditionneurs du cheveu et en particulier les polymères cationiques utilisés pour la préparation des polymères colorants susnommés sont décrits en particulier dans les brevets français de la demanderesse n° 7 242 279, 7 427 030, 7 439 242, 7 515 162, 7 620 261 et dans les brevets luxembourgeois n° 73 794 et 73 795, et sont définis dans les groupes ci-dessus indiqués, relatifs aux polymères cationiques.

Dans le cas des polymères cationiques antérieurement décrits comme conditionneurs pour cheveux, on greffe sur certains des groupements amines du polymère de départ un produit coloré, colorant ou précurseur de colorant; cependant, pour que l'on conserve des propriétés d'adsorption sur les fibres kératiniques, il ne faut pas substituer tous les sites aminés par des restes de CPGCC pour éviter de faire disparaître l'affinité pour la fibre kératinique. Le CPGCC que l'on greffe sur le polymère peut être ou non soluble dans l'eau car la solubilité du polymère cationique colorant selon l'invention est fonction de la solubilité du polymère correspondant avant greffage des restes de CPGCC. Dans une

variante de réalisation, les polymères sont linéaires ou ramifiés mais non réticulés; dans une autre variante, le polymère peut être légèrement réticulé mais, dans ce cas, la réticulation est maintenue dans des limites restreintes pour ne pas faire trop décroître l'hydrosolubilité du polymère. Ces polymères colorants susdéfinis sont hydrosolubles; ils peuvent être utilisés non seulement en solution aqueuse mais également en milieu eau-solvant, la solubilité subsistant lorsqu'on ajoute des solvants tels que l'éthanol, les alkylène-glycols, les éthers de glycol ou des produits analogues.

Ces polymères colorants peuvent être obtenus selon trois procédés ci-après définis.

Dans un premier procédé de préparation, les polymères colorants sont obtenus par réaction de composés colorés réactifs avec des résines cationiques comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire alcoylables.

Dans un deuxième procédé de préparation, les polymères colorants sont obtenus par réaction de composés colorés comportant des groupements amine ou phénol alcoylables avec des résines cationiques comportant des groupements réactifs.

Dans un troisième procédé de préparation, les polymères colorants sont obtenus par réaction d'un composé ou d'un mélange de composés aminés dialcoylables avec d'autres dérivés bifonctionnels dont les fonctions peuvent réagir avec une amine l'un des deux composés réagissants étant un CPGCC; ces fonctions peuvent être par exemple des époxydes, des halogénures ou des doubles liaisons activées.

Dans le premier procédé de préparation ci-dessus mentionné, on peut utiliser des résines cationiques telles que des polyamines ou des polyamino amides, par exemple celles décrites dans les paragraphes ci-dessus, et dans les brevets français de la demanderesse n° 7 242 279, 7 427 030 et 7 439 242. On peut également utiliser des résines commerciales telles que les polyéthylène imines. Toutes ces résines comportent des groupements amine primaire, secondaire ou tertiaire alcoylables qui peuvent réagir avec des CPGCC réactifs en particulier les CPGCC à atomes de chlore ou de brome mobiles, à groupements époxyde ou à doubles liaisons activées.

Dans une première variante de mise en œuvre de ce premier procédé de préparation, les molécules réactives de départ qui vont agir sur la résine cationique comportent un ou plusieurs radicaux $-NHCOCH_2Cl$. Ces molécules sont préférentiellement des composés résultant de la chloroacétylation de colorants comportant une ou plusieurs fonctions amine aromatique substituées par un radical aminoalkyle ou comportant une ou plusieurs substitutions aminoalcoxy, étant entendu que seules les fonctions amine extra-nucléaires sont chloroacétylées. Ces composés réactifs chloroacétylés peuvent appartenir aux différentes grandes catégories de colorants et peuvent être, par exemple, des colorants nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des colorants azoïques, des indamines, des indoanilines, des indo-phénols, des colorants benzoquinoniques-1,4 tels que ceux décrits dans le brevet français 7 322 562, les colorants décrits dans le brevet français 1 540 423. Parmi les colorants nitrés benzéniques, on peut citer les colorants réactifs obtenus par chloroacétylation à partir des dérivés des ortho, méta et paranitranilines tels que le nitro-3 N-β-aminoéthylamino-4-anisole, la (nitro-3 amino-6)-phénoxyéthylamine, la (nitro-3 amino-4)-phénoxyéthylamine ou encore par chloroacétylation à partir des dérivés de la nitroparaphénylènediamine tels que le N-β-aminoéthylamino-1 nitro-3 N'-méthylamino-4 benzène, ou la N,N,N,N-di-β-hydroxyéthylamino-1 nitro-3 N'-β-aminoéthylamine-4-benzène. Parmi les colorants chloroacétylés anthraquinoniques que l'on peut utiliser, on peut mentionner la β-chloroacétylaminoéthylamino-1 anthra-

quinone obtenue par chloroacétylation de la β-aminoéthylamino-1 anthraquinone ou encore la β-chloroacétylamino-propylamino-1 N-méthylamino-4 anthraquinone obtenue par chloroacétylation du produit correspondant décrit dans le brevet britannique 1 159 557, ou encore la hydroxy-1 chloroacétylamino-propylamino-4 anthraquinone obtenue par chloroacétylation du produit décrit dans le brevet britannique 1 227 825,

ou encore la γ-chloroacétylamino propylamino-anthraquinone obtenue par chloroacétylation du produit décrit à l'exemple 7 du brevet britannique 1 159 557. Dans cet exemple, la chloroacétylation des produits anthraquinoniques de départ s'effectue préférentiellement dans le dioxanne en présence de carbonate de soude; dans le cas des trois premiers composés anthraquinoniques ci-dessus mentionnés, on chloroacétyle l'ensemble des fonctions amine puis on fait une désacylation sélective à l'aide d'acide sulfurique; dans le cas du quatrième composé anthraquinonique ci-dessus mentionné, on chloroacétyle sélectivement la fonction amine extranucléaire. Des composés azoïques chloroacétylés utilisables sont obtenus par copulation des sels de diazonium sur la N-éthyl N-β-chloroacétylaminoéthylaniline; on peut mentionner à titre d'exemple l'azoïque de l'amino-2 benzothiazole et de la N-éthyl, N-β-chloroacétylaminoéthylaniline. Parmi les dérivés chloroacétylés des indamines, des indoanilines et des indo-phénols, on peut mentionner la N-[(éthyl-β-chloroacétylaminoéthyl) amino-4] phényl diméthyl-2,6 amino-3 benzoquinone imine obtenue en faisant réagir la nitroso-4 N-éthyl, N-β-chloroacétylaminoéthyl aniline sur le diméthyl-2,6 amino-3 phénol; on peut mentionner également la N-(amino-4 diméthyl-2,5) phénylméthyl-2 amino-5 benzoquinone imine obtenue en faisant réagir la diméthyl-2,5 paraphénylènediamine sur le méthyl-2, chloroacétylamino-5 phénol en milieu ammoniacal en présence de persulfate d'ammonium. Parmi les colorants benzoquinonique-1,4 chloroacétylés, on peut mentionner la N-β-hydroxyéthylamino-2 (N-éthyl, N-β-chloroacétylamino-4 anilino)-5 benzoquinone-1,4 obtenue en faisant réagir la nitroso-4 N-éthyl, N-β-chloroacétylaminoéthyl aniline sur le β-hydroxyéthylamino-3 méthoxy-4 phénol en milieu ammoniacal en présence d'eau oxygénée. Parmi les dérivés chloroacétylés des colorants décrits dans le brevet français n° 1 540 423, on peut mentionner la N-[nitro-3-β-chloroacétylaminoéthylamino-4] phényl N'-[(nitro-4') phényl] éthylène-diamine résultant de la chloroacétylation du composé décrit dans l'exemple 17 du brevet français n° 1 540 423 ou encore la méthylamino-1 γ-[(nitro-2' N-éthyl N-β-chloroacétylaminoéthylamino-5) phényl] aminopropylamino-4 anthraquinone résultant de la chloroacétylation du composé décrit dans l'exemple 19 du brevet français n° 1 540 423.

Des colorants plus particulièrement préférés selon l'invention sont ceux résultant de la réaction d'un polymère de motif $-[NH-(CH_2)_2NH-(CH_2)_2NHCO(CH_2)_4-CO]-$ décrit dans le brevet français de la demanderesse n° 7 439 242, avec le dérivé azoïque de l'amino 2-benzothiazole et de la N-éthyl N-β-chloroacétylaminoéthylaniline appelé ci-après KC1 ou avec la γ-chloroacétylamino-propylamino-2 anthraquinone appelé ci-après KC2.

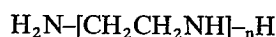
Dans une deuxième variante de mise en œuvre du premier procédé de préparation, les molécules colorées réactives de départ comportent soit une ou plusieurs amines aromatiques substituées par des radicaux ω-halogénoalkyle, chloro-3 hydroxy-2 propyle, époxy-2,3 propyle, soit des groupements halogénoalcoxy sur un noyau aromatique. On peut mentionner en particulier parmi ces composés le β-chloréthylamino-1 nitro-3 N-méthylamino-4 benzène, le N'-β-chloréthylamino-1 nitro-3 N'-méthylamino-4 benzène, le N-éthyl N-β-chloroéthylamino-1 nitro-3 N'-méthyl-

amino-4 benzène, le N-β-bromoéthylamino-1 N'-diméthyl-amino-3 nitro-4 benzène, le (nitro-3 amino-4) phényl bromoéthyléther obtenu par désacétylation du (nitro-3 acétylamino-4) phényl bromoéthyl éther décrit dans l'exemple 13 du brevet français n° 7 436 651, la (chloro-3 hydroxy-2 propyl) amino-1 anthraquinone, ou la (époxy-2,3 propyl) amino-1 anthraquinone.

Dans une troisième variante de mise en œuvre du premier procédé de préparation, on peut utiliser des composés réactifs colorés comportant des groupements chlorotriaziniques comme dans les produits connus sous le nom commercial de «Procion» vendus par la Société ICI, par exemple ceux qui correspondent aux formules indiquées dans le Color Index sous les références 13 245, 13 190, 18 105 et 18 159.

Dans une quatrième variante de mise en œuvre dudit premier procédé de préparation, on peut utiliser des composés colorés réactifs à double liaison activée tels que les produits connus sous le nom commercial de «Remazol» et vendus par la Société Hoechst, par exemple les vinyl-sulfones des colorants qui correspondent aux formules indiquées dans le Color Index sous les références 18 852 ou 61 200.

Dans le deuxième procédé de préparation, on peut avantageusement utiliser des composés colorés à groupements amine ou phénol alcoylables sans atténuation sensible de la couleur et, en particulier, les composés qui ont été mentionnés pour les première et deuxième variantes de mise en œuvre du premier procédé de préparation (étant entendu qu'il s'agit des composés avant chloracétylation ou halogénoalkylation). Comme résines cationiques comportant des groupements réactifs, on peut avantageusement utiliser des produits de réaction d'une épihalohydrine (épichlorhydrine ou épibromhydrine) avec des polyamino-amides résultant de la polycondensation d'un diacide et d'une polyamine du type:



formule dans laquelle n a la valeur 2 ou 3.

Parmi les polyamino-amides intéressants, on peut tout particulièrement citer ceux mentionnés dans le brevet français de la demanderesse n° 7 439 242. Quand l'épihalohydrine est utilisée dans des proportions allant de 0,8/1 à 1,3/1 environ par rapport aux groupements basiques, on obtient une résine qui peut comporter des groupements azetidinium, halohydrine ou époxyde, tous ces groupements alcoylant des amines ou des phénols et permettant donc de fixer par liaison covalente des composés colorés à fonction amine ou phénol. Les groupements réactifs alcoylants de la résine, qui ne réagissent pas avec les composés colorés peuvent être supprimés par réaction avec un composé nucléophile tel qu'une amine ou un mercaptan par exemple, ou peuvent être conservés pour augmenter encore la fixation du polymère colorant sur le substrat à teindre.

Dans le troisième procédé de préparation des composés, on peut utiliser des composés colorés du type Z-NH₂ comme dérivés dialcoylables dans des réactions de polycondensation avec des dérivés bis-halogénés, bis-époxydes ou bis-insaturés à doubles liaisons activées. On utilise de préférence, dans ce cas, en plus des composés colorés Z-NH₂, un autre dérivé aminé bis-secondaire, par exemple la pipérazine, pour augmenter la solubilité dans l'eau du produit obtenu ainsi que son affinité pour les fibres kératiniques. On peut également utiliser des dérivés bis-halogénoalcanes ou bis-halohydrines des composés colorés avec des bis-amines secondaires ou tertiaires (ce type de réaction est décrit dans le brevet français 7 515 161).

Parmi les dérivés bifonctionnels utilisables pour réagir avec les composés aminés, on peut mentionner, en particulier, les dérivés de la pipérazine tels que la N,N' bis(chloro-3 hydroxy-2 propyl)-pipérazine, la N,N' bis(époxy-2, 3 propyl)-pipérazine, la bis-acryloyl-pipérazine, l'éther de diglycidyle ou le bis-acrylamide de l'éthylène-diamine; on peut aussi utiliser des dérivés bis-amino colorés avec des dérivés bifonctionnels tels que ceux qui viennent d'être mentionnés, ou encore des dérivés bis-halogénés colorés avec des amines bis-secondaires.

Dans le cas du premier et du deuxième procédés de préparation ci-dessus mentionnés, les réactions de préparation des dérivés halogénés ou époxydes réactifs sont en général effectuées en milieu solvant, en présence ou non d'eau, à des températures comprises entre 0 et 100 °C, et de préférence entre 30 et 70 °C. Comme solvants utilisables, on peut citer notamment les alcools inférieurs, tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le t-butanol, les alcoxyéthanol, les solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène, ou d'autres solvants tels que le diméthylformamide ou l'acétonitrile. Les réactions des composés colorés réactifs avec les résines cationiques sont le plus souvent réalisées en présence de solvants tels que ceux ci-dessus mentionnés à des températures comprises entre 30 et 130 °C, et, de préférence, entre 50 et 90 °C; le temps de réaction est en général compris entre 1 à 10 heures environ. Ces réactions peuvent être réalisées sur des résines cationiques linéaires ou réticulées mais il est également possible de réticuler avec des dérivés bifonctionnels la résine cationique après greffage du composé coloré. Les résines colorantes sont ensuite précipitées dans un non-solvant tel que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, l'éther éthylique ou les hydrocarbures tels que l'hexane ou l'heptane. Compte-tenu de la réactivité des composés colorés qui, de surcroît, sont en présence d'un excès important de sites réactifs sur les résines, et compte-tenu de la possibilité de précipiter les substances colorantes, il est généralement relativement aisé de purifier les composés colorants obtenus et, en particulier, d'éliminer les colorants ou précurseurs de colorant éventuellement non condensés sur la résine. Quand les substances colorantes ne peuvent être précipitées, on peut purifier le produit obtenu par dialyse après solubilisation dans l'eau. Dans les cas où l'on fait réagir des composés colorés à groupements amine ou phénol avec des résines réactives, les réactions sont réalisées en milieu solvant ou dans l'eau. Quand on cherche à conserver des résines réactives, on acidifie lesdites résines, par exemple avec de l'acide chlorhydrique, avant de les isoler. Si, au contraire, on ne désire pas conserver les résines réactives, on ajoute un composé nucléophile tel qu'une amine ou un mercaptan, pour consommer les sites réactifs usuels.

Les réactions du troisième procédé de préparation sont réalisables dans l'eau, dans les solvants ou dans des mélanges eau-solvant. Ces réactions sont réalisées à des températures comprises entre 50 et 150 °C et, de préférence, entre 80 et 130 °C. Le temps de réaction est compris entre 1 et 10 heures environ.

Ces polymères colorants sont décrits plus en détail dans la demande française n° 7 624 618 du 12 août 1976.

Parmi les polymères anioniques qui peuvent être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les polymères dérivés d'acide sulfonique ou carboxylique.

Parmi les polymères dérivés d'acide sulfonique, on peut mentionner:

— les sels de l'acide polystyrène sulfonique tels que les sels de sodium vendus sous la dénomination Flexan 500 ayant un poids moléculaire d'environ 500 000 ou sous la dénomination Flexan 130 ayant un poids moléculaire d'environ

100 000 par la société NATIONAL STARCH. De tels composés sont décrits notamment dans le brevet français 2 198 729, incorporé dans la présente description par référence.

– les sels de métaux alcalins ou alcalino terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine et, plus particulièrement, les lignosulfates de calcium ou de sodium tels que le produit vendu sous la dénomination Marasperse C-21 par la Société American Can Co. et ceux en C₁₀C₁₄ vendus par la société Avébène.

Parmi les polymères dérivés d'acide carboxylique on peut citer:

1 – Les bipolymères tels que les copolymères d'acétate de vinyle et d'acide crotonique, comme la résine vendue sous la dénomination 26.13.14 ou 28.13.10. par la Société NATIONAL STARCH.

2 – Les polymères greffés préparés comme décrit dans le brevet français 1 222 944, à partir de composés polymérisables (tels que des esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique seuls ou en mélange copolymérisés avec d'autres composés comme les acides crotonique, acrylique ou méthacrylique) sur des oxydes de polyalcoylène, des polyalcoylène-glycols ou des dérivés appropriés de ces composés.

– Les polymères greffés d'esters vinyliques, d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique seuls ou en mélange avec d'autres composés copolymérisables sur des polyalcoylène-glycols sont obtenus par polymérisation à chaud en phase homogène en introduisant des polyalcoylène-glycols dans des monomères d'esters vinyliques, d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique, en présence d'activateurs radicalaires.

On peut mentionner comme esters vinyliques appropriés: l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le benzoate de vinyle et comme esters de l'acide acrylique ou méthacrylique, ceux obtenus avec des alcools aliphatiques à bas poids moléculaire comportant de 1 à 8 atomes de carbone.

Comme polyalcoylène-glycols, on peut mentionner surtout les polyéthylène-glycols ayant un poids moléculaire de 100 à plusieurs millions et de préférence compris entre 1000 et 30 000.

On peut mentionner, tout particulièrement, les polymères d'acétate de vinyle greffé sur des polyéthylène-glycols et les polymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique greffé sur les polyéthylène-glycols.

– Les polymères greffés d'esters vinyliques, d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique sur des dérivés de polyalcoylène-glycols dont les groupes hydroxyle terminaux sont étherifiés ou estérifiés aux deux extrémités avec des composés mono- ou polyfonctionnels comme le méthanol, le butanol, les acides acétique, propionique ou butyrique.

– Les polymères greffés d'esters vinyliques, d'esters de l'acide acrylique ou méthacrylique sur des oxydes de polyalcoylène-glycol azotés.

3 – les copolymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation:

a) d'au moins un monomère du type non-ionique,
b) d'au moins un monomère du type ionique,
c) de polyéthylène-glycol, et
d) d'un réticulant pris de préférence dans le groupe constitué par: le diméthacrylate d'éthylène-glycol, le phtalate de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Le polyéthylène-glycol utilisé a un poids moléculaire compris entre 200 et plusieurs millions, et de préférence entre 300 et 30 000.

Les monomères non-ioniques peuvent être d'un type très varié et parmi ceux-ci, on peut en particulier citer: l'acétate de vinyle, le stéarate de vinyle, le laurate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate d'allyle, le laurate d'allyle, le maléate de diéthyle, l'acétate d'allyle, le méthacrylate de méthyle, le cétylvinyloxyéthyl, le stéarylvinyloxyéthyl et l'hexène-1.

Les monomères ioniques peuvent être également d'un type très varié et parmi ceux-ci on peut en particulier citer: l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide vinyl acétique, l'acide maléique, l'acide acrylique, et l'acide méthacrylique.

Les copolymères greffés et réticulés utilisables selon l'invention sont de préférence constitués:

a) de 5 à 85% en poids d'au moins un monomère non ionique,
b) de 3 à 80% en poids d'au moins un monomère ionique,
c) de 2 à 50% en poids, mais de préférence de 5 à 30% de polyéthylène-glycol, et
d) de 0,01% à 8% en poids d'un réticulant, le pourcentage en réticulant étant exprimé par rapport au poids total de a) + b) + c).

Les copolymères greffés et réticulés tels qu'ainsi définis ont généralement un poids moléculaire compris entre 10 000 et 1 000 000, et de préférence compris entre 15 000 et 500 000.

Quand les copolymères greffés et réticulés, comportent des fonctions acides carboxyliques libres, celles-ci peuvent être neutralisées à l'aide d'une base dans une proportion comprise entre 50 à 100% de la quantité correspondant à une neutralisation stœchiométrique, telle qu'une base organique ou minérale telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropylamines, l'isopropanol aniline, la morpholine; l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, etc.

De tels copolymères sont décrits dans la demande allemande publiée sous le N° 2 330 956, incorporée dans la présente description par référence.

4 – Les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins un monomère de chacun des trois groupes suivants:

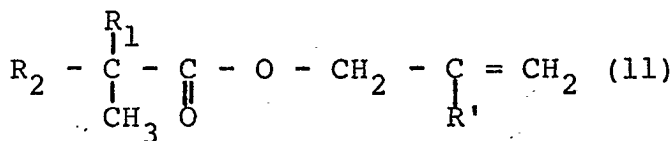
– le premier groupe étant constitué par les esters d'alcools insaturés et d'acides carboxyliques saturés à courte chaîne, les esters d'alcools saturés à courte chaîne et d'acides insaturés, les chaînes carbonées de ces composés pouvant être éventuellement interrompues par des hétéroatomes ou des hétérogroupe divalents tels que –O–, –S–, –NH– et pouvant également présenter des groupements hydroxy substitués en β par rapport à l'hétéroatome,

– le second groupe étant constitué par des acides insaturés dont les chaînes carbonées peuvent éventuellement être interrompues par des hétéroatomes ou des hétérogroupe divalents tels que –O–, –S–, –NH– et peuvent présenter des groupements hydroxy substitués en β par rapport à l'hétéroatome, tel que l'acide buténoïque-3, penténoïque-4, undécénoïque-10, allylmalonique, crotonique, allyloxyacétique, crotlyloxyacétique, méthallyloxyacétique, allyloxy-3 propionique, allylthioacétique, allylaminoacétique, vinyl-oxyacétique,

– le troisième groupe étant constitué par les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters des acides insaturés du second groupe et d'un alcool saturé ou insaturé linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone ou d'un alcool de lanoline, les éthers alcoyl-vinyliques, les éthers alcoyl-allyliques, les éthers alcoyl-méthallyliques ou les éthers alcoyl-crotlyliques, et les α-oléfines, décrits en particulier dans le brevet français 1 580 545, incorporé dans la présente description par référence.

5 - Les terpolymères résultant de la copolymérisation:

- d'acide crotonique
- d'acétate de vinyle, et
- d'un ester allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante:



dans laquelle:

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical -CH₃;

R₁ représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée ayant 1 à 6 atomes de carbone;

R₂ représente soit le radical -CH₃, soit le radical -HC(CH₃)₂; étant entendu que R₁ + R₂ doit être inférieur ou égal à 7 atomes de carbone.

Les terpolymères précités résultent, en particulier, de la copolymérisation de 6-15% et de préférence de 7-12% d'acide crotonique, de 65-86% et de préférence de 71-83% d'acétate de vinyle, et de 8-20% et de préférence de 10-17% d'ester allylique ou méthallylique de formule (11).

Les terpolymères selon l'invention ont, de préférence, un poids moléculaire compris entre 15 000 et 30 000.

Dans une forme particulière de réalisation, les copolymères selon l'invention sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation tel que le diéthylèneglycol diallyléther, le tétraallyloxyéthane, le triallyléther du triméthylolpropane et les diacrylates ou diméthacrylates de diols tels que l'éthylèneglycol, la proportion d'agent réticulant étant comprise entre 0,1 et 1,2% en poids.

Selon l'invention, il est également possible d'utiliser les terpolymères décrits ci-dessus qui ont subi la salification de leur fonction acide à l'aide d'une base organique du type de celles mentionnées dans le paragraphe 3 ci-dessus.

De tels terpolymères sont décrits en particulier dans la demande de brevet français 2 265 782.

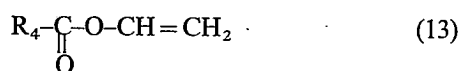
6 - Les tétra et penta polymères qui constituent les copolymères résultant de la copolymérisation:

- d'un acide insaturé choisi parmi l'acide crotonique ou allyloxyacétique;
- d'acétate de vinyle ou de propionate de vinyle;
- d'au moins un ester allylique ou méthallylique ramifié correspondant à la formule (11) définie ci-dessus;
- d'un monomère pris dans le groupe constitué par:
 - un éther vinylique de formule:



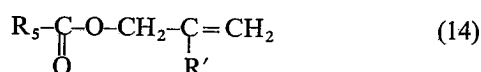
dans laquelle:

R₃ est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone et, de préférence, méthyl, éthyl, isopropyl, t-butyl, octyl, dodécyl, (ii) un ester vinylique à chaîne grasse de formule:



dans laquelle:

R₄ est un radical alkyle linéaire ayant de 7 à 11 atomes de carbone et, de préférence, octyl, décyl ou dodécyl, (iii) un ester allylique ou méthallylique linéaire de formule:



dans laquelle:

R' est un atome d'hydrogène ou un radical -CH₃ et R₅ est un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence méthyle, heptyle, nonyle, undécyle.

- Les copolymères précités résultent, en particulier, de la copolymérisation de 2-15% et de préférence de 4-12% de l'acide insaturé, de 55-89,5% et de préférence de 65-85% de l'ester vinylique, de 8-20% et de préférence de 10-17% d'au moins un ester allylique ou méthallylique de formule (11) et de 0,5-10% et de préférence de 1-6% d'un monomère pris dans le groupe constitué par: un éther vinylique de formule (12), un ester vinylique de formule (13) et un ester allylique ou méthallylique de formule (14).

Dans une forme particulière de réalisation, ces copolymères sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation susmentionné dans une proportion comprise entre 0,1 et 1,2% en poids.

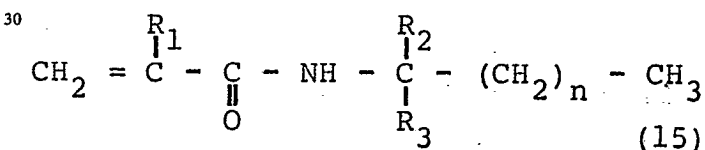
On peut également utiliser les copolymères décrits ci-dessus qui ont subi la salification de leur fonction acide à l'aide d'une base organique telle que définie dans le § 3.

De tels polymères sont décrits, en particulier, dans la demande de brevet français 2 265 781.

- Les ter-tétra-pentapolymères et polymères supérieurs choisis parmi les copolymères résultant de la copolymérisation:

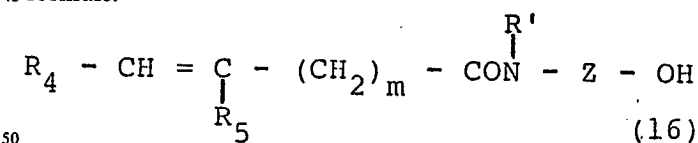
TYPE A

- d'au moins un monomère insoluble dans l'eau de formule:



dans laquelle: R₁, R₂ et R₃ représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle, et n est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus et, de préférence, le N-tertiobutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) propyl-1] acrylamide, la N-[(diméthyl-1,1) butyl-1] acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) pentyl-1] acrylamide, ainsi que les méthacrylamides correspondants, et

- d'au moins un monomère soluble dans l'eau, de



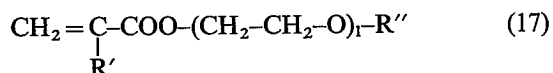
dans laquelle:

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

- Z représente un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone, substitué ou non par une ou deux fonctions hydroxyméthyle, et

m est égal à 0 ou 1, et R₄ désigne H ou -COR₆, R₆ étant OH ou -NH-R₇, R₇ désignant H ou -Z-OH, R₅ désigne H ou -CH₃ lorsque m = 0, et R₄ désigne H et R₅CO-R₆ lorsque m = 1, en particulier, les mono, bis ou tri hydroxy-alcoyl acrylamide ou méthacrylamide, alcoyl désignant un groupement linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, butyl, diméthyle-1,1 butyl, propyl; l'acide N-mono- ou di-hydroxy alcoyl maléamique, l'acide N-mono- ou di-hydroxyalcoyl itaconamique et les amides correspondants, alcoyl désignant, de préférence, méthyle, et

(c) et au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par: l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, la N-vinylpyrrolidone et les acrylate et méthacrylate de formule:



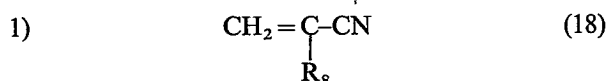
dans laquelle:

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, t est 3 ou 4 et R'' est un radical méthyle ou éthyle parmi lesquels on peut citer les acrylates ou méthacrylates d' ω -methyl ou éthyl polyéthylène glycol.

Selon une autre forme de réalisation, les copolymères selon l'invention sont des tétra-, penta- ou polymères supérieurs qui résultent de la copolymérisation de plus d'un monomère de formule (15) et/ou de plus d'un monomère de formule (16) et/ou de plus d'un monomère du troisième groupe (c) ci-dessus.

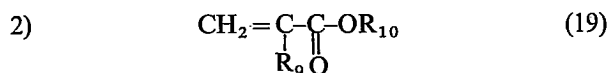
Selon une autre variante de l'invention, les copolymères résultent de la copolymérisation d'un monomère de formule (15) d'un monomère de formule (16), d'un monomère du groupe (c) et d'au moins un autre monomère, pris dans le groupe constitué par:

- le styrène,
- un monomère correspondant à l'une des formules (18) à (22) suivantes:



dans laquelle:

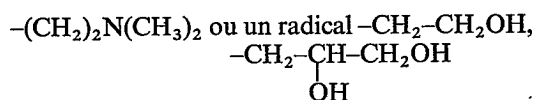
R₈ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et, de préférence, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.



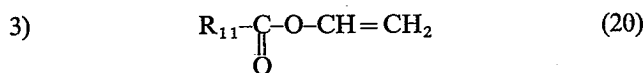
dans laquelle:

R₉ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et

R₁₀ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical

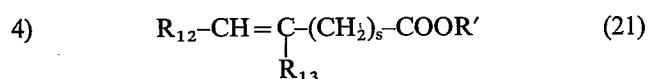


et, de préférence, les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertio-butyle, d'hexyle, de décyle, de dodécyle, d'octadécyle, d'hydroxy-2 éthyle et de N,N diméthyl amino-2 éthyle.



dans laquelle:

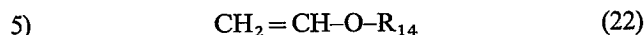
R₁₁ représente un radical alkyl linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone, ou un radical phényle et, de préférence, l'acétate, le propionate, le butyrate, le laurate, le stéarate, le pivalate, le néoheptanoate, le néooctanoate, le néodécanoate, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate, l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate et le benzoate de vinyle.



dans laquelle:

R' est un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, et

s est 0 ou 1 et de préférence, le maléate de diméthyle ou de diéthyle, l'itaconate de diméthyle ou de diéthyle.



dans laquelle:

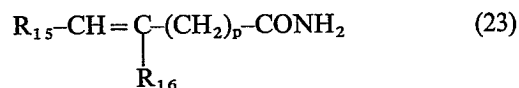
R₁₄ représente un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 17 atomes de carbone et, de préférence, le méthyl-, le butyl-, l'isopropyl-, l'octyl-, le dodécyl- et l'octadécyl-vinyl éther.

Selon une troisième forme préférentielle de réalisation ces copolymères peuvent être également des tétra-, penta- polymères ou copolymères supérieurs qui résultent de la copolymérisation de plus d'un monomère de formule (15) et (16) et de plus d'un monomère de groupe (c) en présence de styrène ou d'un autre monomère tels que ceux de formule (18) à (22) ci-dessus.

TYPE B:

Les polymères de ce type résultent de la copolymérisation

- a) d'au moins un monomère de formule (15)
- b) d'au moins un monomère de formule (23)



30 dans laquelle:

p est 0 ou 1, R₁₅ désigne H ou COOH et R₁₆ désigne H ou CH₃ lorsque p = 0, R₁₅ désigne H et R₁₆ désigne COOH lorsque p = 1, et, de préférence, parmi les monomères de formule (23) on peut, en particulier, citer l'acrylamide, la

35 méthacrylamide, l'acide maléamique et l'acide itaconamique.

c) d'au moins un monomère pris dans le groupe constitué par l'anhydride maléique, les monomères de formules 16, 17. Selon une autre variante, les copolymères de type B

40 résultent de la copolymérisation d'un monomère 15, d'un monomère 23, d'un monomère du groupe c et d'un monomère choisi parmi le styrène, la N-vinylpyrrolidone, les monomères de formules 18, 19, 20, 22 susdésignés et 24.



dans laquelle R₁₇ représente un radical alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

50 Ces copolymères ont, de préférence, un poids moléculaire compris entre 1000 et 500 000 et, plus particulièrement, un poids moléculaire compris entre 2000 et 200 000.

Dans une forme particulière de réalisation, ces copolymères sont réticulés avec un agent de réticulation du type défini au paragraphe 3 dans une proportion comprise entre 0,01 et 2% en poids par rapport au poids total des monomères mis à réagir.

Comme précédemment les fonctions acides carboxyliques libres peuvent être neutralisées avec au moins une base organique telle qu'elle est indiquée au paragraphe 3.

La neutralisation est en général réalisée dans une proportion molaire comprise entre 10 et 150%.

Ces copolymères peuvent être préparés par copolymérisation en solution dans un solvant organique tel que: les

55 alcools, les esters, les cétones ou les hydrocarbures. Parmi ces solvants on peut, en particulier, citer: le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'éthyl méthyl cétone, le benzène, etc...

b) d'un ester allylique ou méthallylique tel que l'acétate, le propionate, le butyrate, l'hexanoate, l'octanoate, le dodécanoate, l'octodécanoate, le pivalate, le néo-heptanoate, le néo-octanoate, le néo-décanoate, l'éthyl-2 hexanoate, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle ou de méthallyle. Les fonctions anhydrides sont soit mono estérifiées à l'aide d'un alcool aliphatique tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le n-butanol, soit amidifié à l'aide d'une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique tel que la propylamine, l'isopropylamine, le butylamine, la dibutylamine, l'hexylamine, la dodécylamine, la morpholine, la pipéridine, la pyrrolidine et la N-méthylpipérazine, ainsi que les terpolymères résultant de la copolymérisation des monomères des paragraphes a) et b) ci-dessus avec un acrylamide ou méthacrylamide tel que la N-tertiobutyl acrylamide, la N-octyl acrylamide, le N-décyl acrylamide, le N-dodécyl acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) propyl-1] acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) butyl-1] acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) pentyl-1] acrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondantes, les fonctions anhydrides étant estérifiées ou amidifiées comme indiqué ci-dessus. Le copolymère peut éventuellement encore être copolymérisé avec des α -oléfines, telles que le propène-1, le butène-1, l'hexène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1 et l'octadécène-1; des éthers vinyliques tels que le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le propyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'hexyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, l'hexadécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther; des esters acryliques ou méthacryliques tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertibutyle, d'hexyle, d'octyle, de décyle, de dodécyle, d'octadécyle, de N,N-diméthylamino-2-éthyle, de dihydroxy-2,3 propyle et de ω -méthyl ou éthyl polyéthylène glycol, et éventuellement l'acide acrylique ou méthacrylique ou la N-vinylpyrrolidone pour les terpolymères. De tels polymères sont décrits dans les demandes de brevet françaises 7 613 929, 7 620 917 incorporées par référence.

On peut également citer les polymères dérivés des acides ou anhydrides maléique, itaconique susmentionnés et leurs copolymères avec un monomère non saturé monoéthylénique tel que l'éthylène, le vinylbenzène, l'acétate de vinyle, l'éther vinylméthylque, l'acrylamide éventuellement hydrolysés.

Parmi ces polymères, ceux plus particulièrement préférés sont les produits vendus sous les dénominations Gantrez AN 119, 139, 149, 169 qui sont des copolymères d'anhydride maléique-méthylvinyléther (1 : 1) et Gantrez ES 225, 335, 425, 435 qui sont respectivement les monoéthylester, monoisopropylester et monobutylester de poly(méthylvinyléther-acide maléique) vendus par la Société General Anilin; EMA 1325 vendu par la Société Monsanto, qui est le n-butyl (poly)éthylène maléate.

D'autres polymères anioniques utilisables selon l'invention sont:

14 - Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylate tel que le produit vendu sous la dénomination Cyanamer A 370, par la Société American Cyanamid.

15 - Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique sous forme de leur sel alcalin tel que de sodium et d'alcool vinylique comme le produit vendu sous la dénomination Hydagen F par la Société Henkel.

16 - Les copolymères d'acétate de vinyle/acide crotonique avec des esters acrylique ou méthacrylique ou un éther alcoyl vinylique tel que décrit dans le brevet français 1 472 926.

17 - Les copolymères d'acétate de vinyle/acide crotonique et d'au moins un autre monomère choisi parmi les esters

vinylique, allylique et méthallylique à longue chaîne carbonée tels que décrits dans le brevet français 1 517 743.

18 - Les copolymères constitués de 40 à 90% de vinyl pyrrolidone, de 40 à 50% d'un monomère d'un ester vinylique et 20 à 30% d'un acide carboxylique insaturé tels que décrits dans le brevet français 2 042 522.

19 - Les polymères colorés à base d'anhydride maléique tels que décrits notamment dans les brevets français 1 498 464 et 1 517 862.

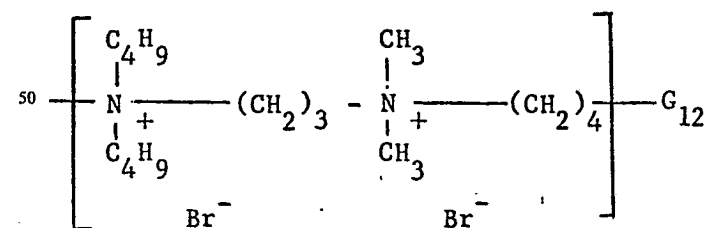
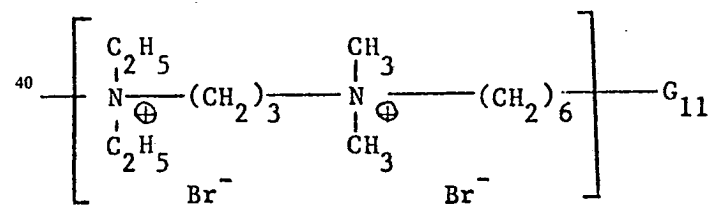
20 Parmi les polymères anioniques dérivés d'acide carboxylique ceux préférés sont, d'une part, les dérivés d'acide crotonique et, en particulier, les polymères comportant au moins un monomère différent de l'acétate de vinyle et les polymères greffés et éventuellement réticulés et, d'autre part, 25 les dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique.

Une autre classe de polymères anioniques donnant des résultats particulièrement avantageux est constituée par les polymères définis au paragraphe 13.

Selon une variante de l'invention, il est possible dans 20 certains cas de fixer le polymère anionique sur les cheveux en formant tout d'abord un complexe avec le polymère cationique. Il est, de ce fait, possible d'utiliser des complexes soit formés au moment du mélange soit des complexes préparés au préalable éventuellement vendus sous cette forme.

25 A titre d'exemple on peut citer les complexes également dénommés polysels, résultant de la complexation de l'un des polymères cationiques avec l'un quelconque des polymères anioniques susdéfinis. Des complexes préférés sont ceux résultant de la complexation dans des proportions stoechiométriques d'un polymère fortement cationique tels que les 30 cyclopolymères définis dans le paragraphe 2 ou les polymères quaternaires du paragraphe 5 et d'un polymère anionique du type susdéfini.

Des complexes particulièrement préférés sont ceux résultant de la complexation des polymères cationiques de motifs 35 $G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6, G_7, G_8, G_9, G_{10}$ ou bien de motif:



avec des polymères anioniques tels que les sels d'acides polystyrène sulfonique tels que les produits vendus sous la dénomination Flexan susdéfinis, les polymères dérivés 60 d'acide crotonique tels que le terpolymère d'acide crotonique/acétate de vinyle et polyéthylène glycol défini dans le paragraphe 2, les terpolymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'ester vinylique définis dans le paragraphe 8 tel que le polymère dénommé 28-29-30, le sel de sodium de la 65 carboxyméthylcellulose.

D'autres complexes polysels utilisables selon l'invention sont ceux décrits dans les brevets français 2 251 843, 2 198 976.

Les complexes préparés d'avance sont utilisés dans les buts de l'invention par mise en solution à l'aide d'un agent tensio actif tels que ceux cités plus loin.

La présente invention a également pour objet la combinaison de polymères cationiques et de polymères anioniques avec un polymère non ionique ou amphotère.

Parmi les polymères amphotères on peut citer, plus particulièrement, les polymères résultant de l'alcoylation des polyamino amides réticulés définis dans les paragraphes 8 et 9 de la description des polymères cationiques, l'agent d'alcoylation pouvant être l'acide acrylique, l'acide chloracétique, une alcane sultone telle que la propane sultone ou la butane sultone. A titre d'exemple, on peut mentionner le polymère K IX résultant de l'alcoylation au chloracétate de soude du polymère K Ia, K X résultant de l'alcoylation à la propane sultone du polymère K Ia.

Les compositions selon la présente invention sont préparées suivant les procédés habituellement utilisés dans ce domaine, en vue d'obtenir un mélange comprenant au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique en milieu aqueux.

On peut procéder, notamment avant mélange, à la neutralisation des polymères difficilement solubles en milieu aqueux tels quels, en vue d'obtenir l'association selon la présente invention.

Comme mentionné ci-dessus, il sera nécessaire dans certains cas, lorsque l'association selon la présente invention conduit à un précipité, de rajouter un agent de solubilisation choisi de préférence parmi les agents tensio-actifs et les solvants.

Les agents de solubilisation utilisés selon la présente invention peuvent être des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les tensio-actifs anioniques, on peut citer en particulier les composés suivants, ainsi que leur mélange: les sels alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'aminoalcool des composés suivants:

– les alcoysulfates, alcoyléther sulfates dont le radical alcoyle est une chaîne linéaire comportant 12 à 18 atomes de carbone, les alcoylamides sulfates et éthersulfates comportant des chaînes linéaires ayant 12 à 18 atomes de carbone,

– les alcoylsulfonates dont le radical alcoyle est une chaîne linéaire comportant 12 à 18 atomes de carbone,

– les alcoylarylsulfonates, les α -oléfines sulfonates comportant des chaînes linéaires ayant 12 à 18 atomes de carbone,

– les n alcane sulfonate secondaires, les mono ou di alcoylsulfosuccinates, les alcoyléthersulfosuccinates, les alcoylamide sulfo succinates dont le radical alcoyle est constitué par une chaîne linéaire ayant de préférence 12 à 18 atomes de carbone,

– les alcoylsulfosuccinamates dont le radical alcoyle a une chaîne linéaire comportant 12 à 18 atomes de carbone,

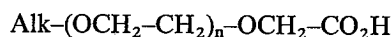
– les alcoylsulfoacétates dont le radical alcoyle comporte une chaîne linéaire ayant 12 à 18 atomes de carbone,

– les alcoylpolyglycérol carboxylates,

– les alcoylphosphates, les alcoylétherphosphates dont le radical alcoyle a une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone,

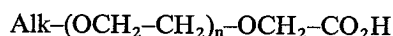
– les alcoylsarcosinates; les alcoylpolypeptidates, les alcoylamidopolypeptidates, les alcoylséthionates, les alcoyltaurates dont le radical alcoyle a une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone,

– les acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, caprique, laurique, myristique, arachique, béhémique, isostéarique, acide lauroyl kétatinique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogéné, des acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la formule:



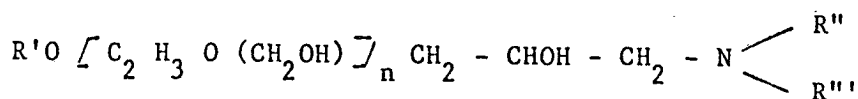
où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15, ces composés se présentant sous forme d'acide libre, de leurs sels ci-dessus cités.

– Les tensio-actifs plus particulièrement préférés sont le lauryl sulfate de sodium, lauryl sulfate d'ammonium, cétyl stéaryl sulfate de sodium, le cétyl stéaryl sulfate de triéthanolamine, le laurylsulfate de monoéthanolamine, le laurylsulfate de triéthanolamine, le lauryléther sulfate de sodium oxyéthyléné (à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène par exemple) et le lauryléther sulfate de monoéthanolamine oxyéthyléné (à 2,4 moles d'oxyde d'éthylène par exemple), l'acide trideceth 7 carboxylique ou son sel de sodium et le composé de formule:



où Alk signifie un mélange de radicaux laurique et myristique et n est égal à 10, le sel de triéthanolamide de l'acide lauroyl kétatinique, le sulfosuccinate de sodium de la monoéthanolamine laurique, l'oxyéthylamide d'acide gras de coprah sulfaté, le lauroyl sarcosinate de sodium, l'hémisulfosuccinate de sodium de l'alcool laurique oxyéthyléné, le sel de sodium de sulfonate d'oléfine, le sel de triéthanolamine du produit de condensation d'acides de coprah et d'hydrolysats de protéines animales, l'alcool en $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène carboxyméthylé et les n-alcane sulfonates.

Parmi les tensio-actifs cationiques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier, des sels d'amines grasses tels que des acétates d'alcoylamines, des sels d'ammonium quaternaires tels que des chlorures ou des bromures d'alcoyldiméthylbenzylammonium, d'alcoyltriméthylammonium, d'alcoyldiméthylhydroxyéthylammonium, de diméthyl-distéaryl ammonium, de diméthyl-dilaurylammonium, le chlorure d'acétyl diméthyl dodécylammonium, des méthosulfates d'alcoylamido éthyltriméthylammonium, les lactates de N,N diméthylamino (ou N,N-diéthylamino) polyoxyéthyl carboxylates à 4 moles d'oxyde d'éthylène, des sels d'alcoylpyridinium tels que le chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl) carbamoyl méthylpyridinium, le chlorure de N [lauryl, colamino formylméthyl] pyridinium, des dérivés d'imidazoline, tels que les alcoylimidazolines, les composés cationiques répondant à la formule:



R' désignant un radical alcoyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ou un radical alcoyl aryle à chaîne alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 8 à 22 atomes de carbone, R'' et R''' désignent des radicaux hydroxylcoyles inférieurs

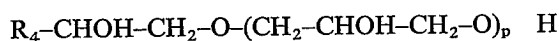
55 séparés ou des radicaux alcoylènes réunis entre eux pour former un hétérocycle; n est un nombre compris entre 0,5 et 10.

Parmi les composés préférés répondant à la formule ci-dessus, on peut citer ceux pour lesquels:

- a) $R' = C_{12}H_{25}$, $n = 1$; $R'' = R''' = \beta$ -hydroxyéthyl
 b) $R' = C_{12}H_{25}$, $n = 1$; $R'' = R''' = 2$ -hydroxy propyl.

Les radicaux alcoyles dans ces composés, ont de préférence entre 1 et 22 atomes de carbone. On peut également citer des composés à caractère cationique tels que des oxydes d'amines comme les oxydes d'alcoyldiméthylamine, les oxydes d'alcoylaminoéthyl diméthylamine.

Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent éventuellement être utilisés en mélange avec les tensio-actifs anioniques susmentionnés, on peut citer les produits de condensation d'un monoalcool, d'un α -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que par exemple les composés répondant à la formule:

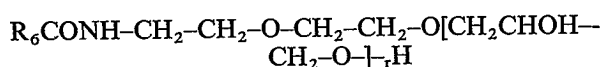


dans laquelle R_4 désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où p est compris entre 1 et 10 inclus; tel que décrit dans le brevet français 2 091 516; des composés répondant à la formule:



dans laquelle R_5 désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus;

Des composés répondant à la formule:



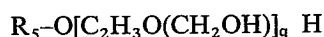
dans laquelle R_6 désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen.

D'autres composés entrant dans cette classe sont des alcools, alcoylphénols, des acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire ou ramifiée, comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant le plus souvent 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène. On peut également citer des copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras du sorbitol, des esters d'acides gras du saccharose.

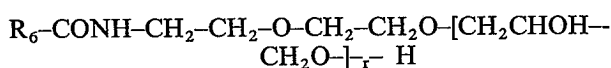
Parmi ces tensio-actifs non ioniques ceux plus particulièrement préférés répondent à la formule:



où R_4 désigne un mélange de radicaux alcoyle ayant entre 9 et 12 atomes de carbone et p a une valeur statistique de 3,5;



où R désigne $C_{12}H_{25}$ et q a une valeur statistique de 4 à 5;



où R_6 désigne un mélange de radicaux dérivés des acides laurique, myristique, oléique et de coprah et r a une valeur statistique de 3 à 4.

Des alcools gras oxyéthylénés ou polyglycérolés préférés sont l'alcool oléique polyoxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétylique oxyéthyléné de 6 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné de 3 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool stéarylique à 2-10-15 ou 20 moles d'oxyde d'éthylène, le nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, l'octylphénol oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol et les alcools gras synthétiques en C_9-C_{15} polyoxyéthylénés de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène, le stéarate de polyoxyéthylène à 50 moles d'oxyde d'éthylène, le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène, le polycondensat d'oxyde d'éthylène et de propylène glycol.

Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer plus particulièrement des alcoylamino mono- et dipropionate, des bétaines telles que les N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfo-bétaines, les N-alcoylamidobétaines, des cycloimidiniums comme les alcoylimidazolines, des dérivés de l'asparagine tels que les N,N-dialcoylaminoalcoyl N-2-alcoyl (gras) asparagine. Le groupement alcoyle dans ces tensio-actifs désigne de préférence un groupement ayant entre 1 et 22 atomes de carbone.

D'autres agents de solubilisation utilisés dans les buts de la présente invention sont des solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol, des esters de glycols, des esters d'acides gras et le chlorure de méthylène, utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les monoalcools, on peut citer les alcanols inférieurs ayant entre 1 et 4 atomes de carbone tels que l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le butanol-2, le tertio-butanol; l'alcool n-amylque; l'alcool isoamylque, l'alcool hexadécylque; le 1-octyl-décanol-1; le 1-octyl-dodécanol-1; le 2-dodécylcétalcoyl; l'alcool oléique; l'alcool benzylique, le cyclohexanol, le méthylcyclohexanol, l'alcool furfurylique, l'alcool phényléthylique.

Parmi les polyalcools, on peut citer les alcoylènes glycols tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le polypropylèneglycol, le butylèneglycol, l'hexylèneglycol; l'alcool ricinoléique; la glycérine.

Parmi les éthers de glycols, ceux plus particulièrement préférés sont les mono-, di- et triéthylèneglycolmonoalcoyl-éther comme par exemple l'éthylèneglycol monométhyléther, l'éthylèneglycolmonoéthyléther, l'éthylèneglycolmonobutyl-éther, le diéthylèneglycolmonométhyléther, le diéthylèneglycolmonoéthyléther; les mono, di et tripropylèneglycolmonoalcoyléthers comme le propylèneglycolmonométhyléther; les butylèneglycolmonoalcoyléthers; les polyéthylèneglycolmonoalcoyléthers.

Parmi les esters, ceux plus particulièrement utilisables dans les buts de l'invention sont: l'acétate de monométhyl-éther de l'éthylène glycol, l'acétate de monoéthyléther de l'éthylèneglycol, les esters d'acides gras et d'alcools inférieurs comme le myristate ou palmitate d'isopropyle.

Il va de soi que les agents tensio-actifs susnommés peuvent non seulement être utilisés en tant qu'agents solubilisants empêchant la formation d'un précipité résultant de l'interaction du polymère cationique et du polymère anionique au sein du véhicule aqueux, mais également pour mettre à profit soit simultanément, soit indépendamment de l'effet susmentionné, leurs propriétés moussante, mouillante, détergente, dispersante ou émulsionnante.

Les polymères cationiques seuls ou en combinaison avec d'autres polymères de ce type sont présents à raison de 0,01 à

10% et de préférence de 0,05 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les polymères anioniques seuls ou en combinaison avec d'autres polymères de ce type sont présents à raison de 0,01 à 10% et de préférence de 0,02 à 5% par rapport au poids total de la composition.

Le rapport en poids entre polymère cationique à polymère anionique varie généralement entre 0,1 et 60, avantageusement entre 0,4 et 50 environ et de préférence entre 0,4 et 20.

Lorsque la composition renferme également un agent de solubilisation choisi parmi les tensio-actifs ou les solvants, cet agent pouvant être un seul agent du type mentionné ci-dessus ou un mélange de deux ou plus d'agents du type susdéfini, est présent à raison de 0,1 à 70% et de préférence de 0,5 à 50% du poids total de la composition.

Le rapport agent de solubilisation sur polymères cationique et anionique varie, de préférence, entre 0,5 et 200 environ et plus particulièrement entre 0,5 et 50 environ.

Ces compositions peuvent être utilisées dans le traitement de matières kératiniques telles que la laine.

Les différents adjuvants pouvant être utilisés dans ces compositions sont bien connus dans l'état de la technique.

Les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées et conservées de différentes façons sous forme de solutions aqueuses, hydroalcooliques, de dispersions ou d'émulsions.

Cette façon de procéder permet, en outre, de préparer l'association selon l'invention dans des conditions telles que de pH différentes de celles normalement utilisées pour un bon accrochage sur les matières kératiniques, ces conditions évitant une précipitation non désirée. Elle permet également de remédier à la dégradation par vieillissement (tel que jaunissement) de certaines associations.

Des résultats remarquables sont obtenus pour des compositions à rincer contenant un polymère cationique choisi parmi les polyamino amides éventuellement réticulés tels que définis dans les paragraphes 7, 8, 9, 10, 11 associés avec les différents polymères anioniques; les associations plus particulièrement préférées étant celles avec les polymères à motif anhydride maléique du paragraphe 13, à motif d'acide crotonique greffés et éventuellement réticulés ou comportant plus d'un autre monomère différent de l'acétate de vinyle, à motif d'acide acrylique ou méthacrylique, les dérivés d'acide sulfonique.

Une autre mise en œuvre préférée de l'invention réside dans la combinaison d'un polymère cationique choisi parmi les polyalkylène amines définies au paragraphe 12 avec l'un quelconque des polymères anioniques et, de préférence, ceux indiqués ci-dessus.

Des résultats particulièrement avantageux sont obtenus par combinaison des associations préférentielles définies ci-dessus avec des agents tensio actifs faiblement anioniques ou non ioniques ou le mélange des deux. Par tensio actifs faiblement anioniques on entend les dérivés carboxylés tels que les alcoylpolypeptidates, les sels de lipoamino acides, les alcoylpolyglycerylcarboxylates, les acides carboxyliques d'éther polyglycolique. Les tensio actifs non ioniques plus particulièrement préférés sont les composés de formule:



susdéfinis.

Une réalisation avantageuse de l'invention est constituée par l'association d'un polymère cationique fortement substantif du type des cyclopolymères définis au paragraphe 2 ou des polymères quaternaires du paragraphe 5 avec un poly-

mère anionique quelconque et, de préférence, avec les polymères anioniques préférés indiqués ci-dessus.

Une mise en œuvre intéressante de cette réalisation est constituée par l'association aux polymères susdéfinis d'un agent tensio actif anionique et, de préférence, les sulfates, sulfonates, succinates, succinamates, acétates, phosphates sarcosinates susdéfinis.

L'association selon l'invention permet également d'obtenir des résultats intéressants avec des polymères cationiques peu substantifs du type des polymères d'éther de cellulose du paragraphe 1, à motifs acide acrylique ou méthacrylique, décrits dans le brevet français 2 189 434, du paragraphe 3, les dérivés de la vinylpyrrolidone du paragraphe 6, du paragraphe 13 avec l'un quelconque des polymères anioniques et, de préférence, avec ceux comportant dans leur chaîne des motifs sulfoniques, acide crotonique, acide acrylique ou méthacrylique et dérivés d'anhydride maléique. Ces associations sont intéressantes, notamment pour réduire l'électricité statique.

Les polymères cationiques du type de ceux décrits au paragraphe 4 comportant dans leurs chaînes un radical, à deux fonctions amine tel que pipérazinyl, permet d'obtenir des propriétés intéressantes de tenue du textile lorsqu'il est utilisé en combinaison avec un polymère anionique du type de ceux plus particulièrement préférés susnommés, dans une composition destinée à être rincée.

Les polymères anioniques préférés dans la réalisation de l'invention sont ceux comportant un motif acrylique ou méthacrylique linéaire non réticulé, un motif anhydride maléique éventuellement monoestérifié ou hydrolysé ou un motif acide crotonique greffé et éventuellement réticulé ou comportant plus d'un monomère différent de l'acétate de vinyle, avec l'un quelconque des polymères cationiques susmentionnés. Les résultats sont particulièrement significatifs en ce qui concerne la douceur au toucher et le volume.

Parmi les compositions destinées à être rincées celles présentant un intérêt particulier et donnant des résultats surprenants sont les shampooings contenant obligatoirement, un agent tensio actif non ionique ou faiblement anionique ou leur mélange, ces agents tensio actifs étant présents dans les proportions indiquées ci-dessus.

Une autre réalisation intéressante est la présentation sous forme de compositions destinées à être rincées contenant, de préférence, un agent tensio actif non ionique ou faiblement anionique.

Des résultats intéressants sont également obtenus avec les copolymères d'acide crotonique comportant au moins un monomère différent de l'acétate de vinyle, ou les dérivés greffés et/ou réticulés, ou d'acide allyloxyacétique, vinylacétique, avec l'un quelconque des polymères cationiques et, de préférence, ceux cités ci-dessus.

D'autres associations intéressantes selon l'invention, sont celles consistant à utiliser, à titre de polymère anionique, un bipolymère acétate de vinyle/acide crotonique avec des polymères cationiques choisis parmi les dérivés d'éthers de cellulose du paragraphe 1, les cyclopolymères du paragraphe 2, les homo ou copolymères du paragraphe 3, les dérivés de vinylpyrrolidone du paragraphe 6, les polyalkylène amines du paragraphe 12, les polymères contenant dans leur chaîne des motifs vinylpyridines ou vinylpyridinium, les résines urée-formaldéhyde, les condensats de polyamine et d'épichlorhydrine, les homo ou copolymères de vinyl benzylammonium, les polyureylène quaternaires, les polymères colorants.

Les compositions selon l'invention destinées, notamment, au traitement des cheveux peuvent être appliquées selon une variante de l'invention suivant un procédé en deux

Ce procédé est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps une première composition contenant un polymère anionique et un polymère cationique du type susdéfini ajusté à un pH tel pour empêcher la précipitation de l'association du polymère anionique avec le polymère cationique et que dans un second temps et sans rinçage intermédiaire on applique une seconde composition ayant un pH tel que les deux polymères précipitent sur les cheveux, lorsque la seconde composition est appliquée sur les fibres.

Selon une réalisation préférentielle, la première composition a un pH compris entre 8 et 12 et la seconde composition a un pH choisi de façon telle que, après mélange avec la première composition sur les cheveux, ce pH soit inférieur à 8.

Cette variante du procédé selon l'invention permet, notamment, d'utiliser des associations de polymères cationique et anionique précipitant dans les conditions de pH donnant lieu à un dépôt maximum. Dans ce cas, il est possible d'appliquer ces associations à un pH différent évitant la précipitation et de provoquer celle-ci au niveau des cheveux en vue d'avoir un dépôt optimal de polymères anioniques qui est le but recherché par l'invention.

Les agents alcalinisants utilisables dans la première composition sont des bases organiques ou inorganiques du type susmentionné. Les agents acidifiants utilisables dans la seconde composition sont des acides organiques ou inorganiques tels que les acides chlorhydrique, citrique, lactique, tartrique, phosphorique, etc...

Il est également possible d'appliquer sur les cheveux la première composition à un pH acide et d'augmenter ensuite le pH au moyen d'une seconde composition contenant une base au niveau des cheveux pour entraîner la précipitation des polymères sur les cheveux.

Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec les polyamino amides réticulés du type décrit dans les paragraphes 7, 8, 9, 10, 11 comme polymères cationiques et les dérivés d'acide crotonique comme polymères anioniques, dans le premier cas, et avec les polyamino amides réticulés susdéfinis associés avec des dérivés d'anhydride maléique dans le second cas.

La fixation des polymères anioniques sur les matières kératiniques au moyen d'un polymère cationique selon l'invention peut être réalisée selon un procédé en deux temps consistant à appliquer de préférence sur les fibres kératiniques, une première composition contenant un polymère cationique du type susdéfini et puis après rinçage ou non une composition contenant un polymère anionique, ce traitement étant suivi par un rinçage. On forme, dans ce cas, l'association polymère cationique-polymère anionique au niveau des fibres.

D'autres associations donnant des résultats avantageux dans un procédé en deux temps sont celles consistant à utiliser dans une première composition un polymère cationique, dérivé d'acide acrylique ou méthacrylique du type de ceux définis au paragraphe 3 et comme polymère anionique des dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique définis au paragraphe 11 et, en particulier, les polymères vendus sous les dénominations Reten ou Catrex ou bien celles consistant à utiliser dans la première composition comme polymère cationique, un dérivé d'éther de cellulose tel que défini dans le paragraphe 1, les polymères définis au paragraphe 4, les polyéthylènes aminés du type de celles citées au paragraphe 12 ou des polymères contenant dans leur chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium définis dans le paragraphe 13 avec les polymères anioniques mentionnés ci-dessus.

Cette application donne de bons résultats en utilisant dans les compositions des tensio-actifs anionique ou non

Il est possible, selon une réalisation avantageuse de ce procédé, de faire varier le pH des différentes compositions en vue de se trouver dans les meilleures conditions de dépôts de chaque polymère et provoquer l'accrochage du polymère anionique sur les fibres au moyen du polymère cationique.

Dans les exemples qui suivent, tous les polymères sont exprimés en matière active. Les quantités indiquées s'entendent pour des polymères à 100% de matière active. Dans les exemples ci-après, les quantités de tensio-actif sont exprimées en pourcentage de matière active.

Les polymères anioniques utilisés dans les exemples qui suivent doivent être neutralisés dans certains cas. C'est ainsi que lorsqu'on utilise dans les exemples qui suivent les polymères suivants: résine 26.13.10, résine TV 242, P₁, P₂, P₃, Quadramer 5, Gantrez ES 225, Gantrez 425, résine 28-29-30, EMA 1325, il est entendu qu'ils ont été neutralisés dans une proportion pouvant aller jusqu'à 100% pour être solubles en milieu aqueux, par des agents alcalinisants tels que l'ammoniaque, les alcoylamines, les alcanolamines comme la mono-, di- ou triéthanolamine, la triisopropanolamine ou leurs mélanges, les alcoylalcanolamines, l'aminométhylpropanol, l'aminométhylpropane diol, l'hydroxyde de sodium ou de potassium, les carbonates de sodium ou de potassium, etc. Les bases qui ont été utilisées à titre d'exemples pour neutraliser les polymères susmentionnés ont été le 2-amino 2-méthylpropanol, le 2-amino 1,3-propane diol, la triéthanolamine, la triisopropanolamine, la soude. La neutralisation est effectuée jusqu'à un pH ayant une valeur de 7 à 10 et le plus souvent compris entre 7 et 9.

Les dits polymères anioniques peuvent également être solubilisés au préalable dans un tensio-actif anionique ou un solvant du type mentionné dans la description; dans ce cas, la neutralisation n'est pas nécessaire.

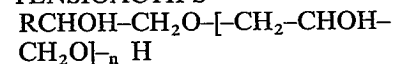
Les polymères peuvent également être utilisés avec des plastifiants tels que le méthyl cellosolve, les méthyl-, diméthyl-, diéthyl-, dibutyl-, dioctylphthalate, les propylène-, hexylène-, polyéthylène-, polyalkylène glycol, le propylène glycol dipélagonate, le glycol polysiloxane, le glycérol triacétate, le lauryllactate, le monooléate de diéthylène glycol, le décyloléate, le sébacate d'octyle, l'acétyltributyle citrate, le myristate d'isopropyle, l'éthylphthalyléthylglycolate, le méthylphthalyléthylglycolate.

Les significations des abréviations ainsi que la signification des noms commerciaux des différents produits, utilisées dans les exemples, sont indiquées dans la description qui précède ainsi que ci-dessous.

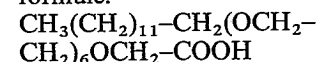
50

TA-1

TENSIOACTIFS

R: Alcoyl C₉-C₁₂ n = 3,5

Acide Trideceth-7 carboxylique de formule:



vendu par la Société SANDOZ

55

SANDOPAN

DTC AC

60

FLEXAN 500

POLYMÈRES ANIONIQUES

Sel de sodium de polystyrène sulfonate de PM d'environ 500 000 vendu sous la dénomination Flexan 500 par la Société NATIONAL STARCH.

65

FLEXAN 130

Sel de sodium de polystyrène sulfonate de PM de l'ordre de 100 000 vendu sous la dénomination Flexan 130 par la Société NATIONAL STARCH.

- GANTREZ ES 425 Monobutyl ester de poly (méthyl vinyl-
éther/acide maléique) vendu sous la
dénomination Gantrez ES 425 par la
Société GENERAL ANILINE.
- VERSICOL E 5 Mélange d'homo et copolymère d'acide
acrylique de viscosité 16 cps en solu-
tion à 25%, de poids moléculaire 3500
environ, vendu par la Société AL-
LIED COLLOIDS.

POLYMÈRES CATIONIQUES

- CARTARÉTINE Copolymère acide adipique/diméthyl-
F 8 aminohydroxypropyl diéthylène tri-
amine vendu sous la dénomination
Cartarétine F 8 par la Société SAN-
DOZ.
- K Ia Polycondensat équimolaire d'acide adi-
pique et de diéthylène triamine, réti-
culé avec de l'épichlorhydrine à raison
de 11 moles d'épichlorhydrine pour
100 groupements amine.
- KA Xb Polycondensat équimolaire d'acide adi-
pique et de diéthylène triamine, réti-
culé avec le réticulant R Xa comme
décrit plus haut.

Exemple 1

Une toile de laine de 127 g/m² constituée par 20 fils de
chaîne/cm et 17 duites/cm est dégraissée au dichloromé-
thane.

Un échantillon de ce tissu est immergé dans une compo-
sition ayant la composition suivante:

Polymère dénommé KA Xb 0,8 g
Polymère vendu sous la dénomination

Gantrez ES 425 neutralisé à 100%
par NaOH 0,2 g
Eau qsp 100 g

Le pH est ajusté à 9,2 par NaOH.

Le rapport de bain est de 1/40 et l'ensemble est maintenu
à une température ambiante pendant 15 minutes. L'échantil-
lon est rincé à l'eau courante, puis séché à l'étuve à 60 °C.

Cet échantillon de tissu se caractérise par une raideur
plus importante que celle d'échantillons témoins traités
uniquement par une solution de polymère cationique à la
concentration et au pH auquel il se trouve dans le bain de
traitement.

Exemple 2

Un échantillon de toile de laine de 127 g/m² constitué par
20 fils de chaîne/cm et 17 duites/cm est dégraissé au
dichlorométhane puis chloré à température ambiante dans
un rapport de bain 1/100, par introduction de 1 g de laine
dégraissée dans un mélange de 100 ml d'eau et de 0,1 ml
d'HCl RP. Après 5 minutes d'imprégnation, on ajoute 4 ml
d'eau de Javel à 45° Chloro et on laisse agir 30 minutes.

On ajoute ensuite 2 ml de bisulfite de soude et après 15
minutes on réalise un rinçage à l'eau courante. Cet échantil-
lon est immergé tout comme pour l'exemple 1 dans une
composition comprenant:

Le polymère dénommé KA Xb 0,8 g
Gantrez ES 425 neutralisé à 100% par NaOH 0,2 g
L'agent de surface dénommé TA-1 5 g
Eau qsp 100 g

Le pH est ajusté à 9 par NaOH.

Après traitement, l'échantillon se caractérise par une
raideur très marquée.

On constate des résultats similaires en appliquant l'une
des compositions décrites dans le tableau A suivant:

Tableau A

Ex.	Polymère anionique	%	Polymère cationique	%	Tensio actif	%	pH	Alcalinisant
3	Gantrez ES 425	0,4	KA X b	1,5			9,3	NaOH
4	Gantrez ES 425	0,4	KA X b	1,5	Lauryl éther de polyéthylène glycol (11-12-OE)	5	9	NaOH
5	Versicol E-5	0,2	KIa	0,8			8,8	NaOH
6	SMA 2625 A	0,2	Cartarétine F.8	0,8			10,1	NaOH
7	Flexan	0,2	Cartarétine F.8	0,8	Triton X 114	5	10	NaOH

Exemple 8

Un tissu de laine de 127 g/m² constitué par 20 fils de
chaîne/cm et 17 duites/cm est dégraissé au dichlorométhane
puis chloré comme indiqué dans l'exemple 2 et neutralisé à
l'aide d'une solution à 20% de carbonate de soude puis rincé
à l'eau courante.

Cet échantillon est immergé comme dans l'exemple 1
dans une composition comprenant:

Polymère dénommé KIa 0,8 g

Versicol E 5 neutralisé à 100% par NaOH 0,2 g
Agent de surface vendu sous la dénomination
Akypo RLM 100 neutralisé à 100% par NaOH 5 g
Eau qsp 100 g

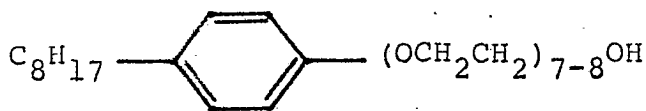
Le pH est ajusté à 9,1 par NaOH.

On constate également dans ce cas une raideur plus
importante de la laine traitée. Des résultats similaires ont été
observés en utilisant les compositions indiquées ci-dessus,
ainsi que celles figurant dans le tableau B ci-dessous.

Tableau B

Ex.	Polymère anionique	%	Polymère cationique	%	Tensio actif	%	pH	Alcalinisant
9	SMA 2625 A	0,2	Cartarétine F.8	0,8	Sandopan DTC acide	2	9,3	NaOH
10	Flexan 130	0,2	Cartarétine F.8	0,8			10	NaOH

Triton X-114 désigne l'octyl phénoxy polyéthoxy éthanol de formule:



SMA 2625 A est un polymère anionique de styrène et d'anhydride maléique monostérifié de poids moléculaire

moyen 1900 et de viscosité à 15% (ma) dans l'ammoniaque aqueux de 30 cps.

On obtient des résultats similaires à ceux mentionnés ci-dessus en imprégnant le tissu dans les différentes compositions avec un rapport de bain 1/40, dans un bain éventuellement chaud. Le tissu est exprimé à un taux d'exprimage d'environ 70% et séché éventuellement à l'étuve à 60°.

Le séchage peut également être effectué par passage à l'étuve de 10 minutes à 120°.

25

30

35

40

45

50

55

60

65