



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06, 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/12585 (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01434 (22) Date de dépôt international: 16 septembre 1996 (16.09.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/11480 29 septembre 1995 (29.09.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): 961433, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING KERATINOUS MATERIAL, INCLUDING AT LEAST ONE SILICONE-GRAFTED POLYMER WITH A POLYSILOXANE BACKBONE GRAFTED BY NON-SILICONE ORGANIC MONOMERS AND AT LEAST ONE C ₁₁₋₂₆ LIQUID HYDROCARBON (54) Titre: COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES COMPRENANT AU MOINS UN POLY-MERE SILICONE GREFFE, A SQUELETTE POLYSILOXANIQUE GREFFE PAR DES MONOMERES ORGANIQUES NON-SILICONES ET AU MOINS UN HYDROCARBURE LIQUIDE EN C _{11-C26} (57) Abstract A composition for treating keratinous material, particularly human hair, including a cosmetically or dermatologically acceptable medium containing at least one silicone-grafted polymer with a polysiloxane backbone grafted by non-silicone organic monomers and at least one hydrocarbon that is liquid at room temperature and has a cyclic or acyclic, straight or branched hydrocarbon chain comprising 11-26 carbon atoms, as well as the uses thereof, are disclosed. Such compositions are particularly suitable for use as rinsable or non-rinsable products for washing and conditioning hair, hair setting or hair styling. (57) Abrégé La présente invention a trait à une composition pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un hydrocarbure liquide à température ambiante dont la chaîne hydrocarbonée présente de 11 à 26 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique ainsi que ses applications. Les compositions selon l'invention sont utilisées en particulier comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES
COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE SILICONE GREFFE, A SQUELETTE
POLYSILOXANIQUE GREFFE PAR DES MONOMERES ORGANIQUES NON-
SILICONES ET AU MOINS UN HYDROCARBURE LIQUIDE EN C₁₁-C₂₆

5

La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un hydrocarbure liquide à température ambiante dont la chaîne hydrocarbonée présente de 11 à 26 atomes de carbone ainsi que ses applications notamment dans le domaine de la cosmétique capillaire.

Les polymères du type polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés sont connus pour leurs propriétés coiffantes. Ces polymères conduisent cependant à des propriétés cosmétiques insuffisantes après application.

La demanderesse a trouvé de façon surprenante qu'en associant à ces types de polymère des hydrocarbures linéaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, liquides à température ambiante, dont la chaîne hydrocarbonée présente de 11 à 26 atomes de carbone, on améliorerait les propriétés cosmétiques notamment le démêlage des cheveux ainsi que la douceur au toucher tout en conservant les propriétés coiffantes de ces polymères.

25

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un hydrocarbure liquide à température ambiante dont la chaîne hydrocarbonée présente de 11 à 26 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique.

Dans ce qui suit, on entend désigner par polymère siliconé, en conformité avec l'acception générale, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et

35

- constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en C_1 - C_{10} et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle ; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxy-alkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaire, des groupements amphotères ou bétaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").
- Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés qui doivent être utilisés sont ceux qui comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane ($\equiv\text{Si-O-}$)_n) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.
- Ces polymères siliconés greffés peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements $\equiv\text{Si-H}$ et des groupements vinyliques $\text{CH}_2=\text{CH-}$, ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels $-\text{SH}$ avec ces mêmes groupements vinyliques.

Des exemples de polymères siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0582152, WO93/23009 et WO95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de

5 références non limitatives.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé

10 présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

15

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement

20 neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo)

25 polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniacque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique

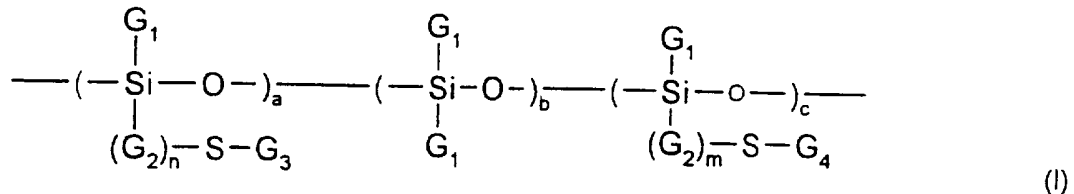
30 sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C₁-C₁₈ et plus particulièrement en C₁-C₁₂. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le

35 (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate

4

d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

5 Une famille de polymères siliconés greffés particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



10 dans lequel les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{10} ou encore un radical phényle ; les radicaux G_2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C_1 - C_{10} ; G_3 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- 20 - les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1 - C_3 , de préférence un radical propylène ;
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- 25 - G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle (C_1 - C_{10}) de préférence le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

30 Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

10

Le polymère siliconé greffé est utilisé de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

15 Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, liquides à température ambiante, conformes à l'invention, sont choisis de préférence parmi l'isododécane (C₁₂), l'isohexadécane (C₁₆) et ses isomères tels que le 2,2,4,4,6,6-heptaméthylnonane (C₁₆), l'isoeicosane (C₂₀), l'isotétracosane (C₂₄) et leurs isomères. On utilise plus particulièrement l'isododécane (C₁₂) ou l'un de ses isomères.

20

Les hydrocarbures liquides conformes à l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition. Encore plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,5 à 5% en poids.

25 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

30 On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules.

35

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

Elles sont plus particulièrement des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également des shampooings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs

7

mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

5 L'invention a encore pour objet un procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur celles-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

10 L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

EXEMPLES

15 EXEMPLE 1 Spray de coiffage en flacon pompe

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 6 g en MA
- Isododécane (C₁₂) 3 g
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100% dudit polymère siliconé qsp
- Ethanol qsp 100 g

25

EXEMPLE 2 Spray de coiffage en aérosol

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 5 g en MA
- Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/ tertio-butyl-4-benzoate de vinyle (65/10/25) neutralisé tel que décrit et préparé dans le brevet FR 2.697.160 2,5 g en MA
- Isododécane (C₁₂) vendu sous le nom

35

8

PERMETHYL99A par la société PRESERSE INC.

3 g

- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%

dudit polymère siliconé greffé et du copolymère

qsp

- Ethanol

qsp

100 g

5

Schéma de pressurisation :

- Composition ci-dessus

80 g

- Isobutane

15 g

- 1,1-difluoroéthane

5 g

10

EXEMPLE 3

Gel de coiffage

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de

structure polyméthyl/méthylsiloxane à

15

groupements propyl thio-3 acide

polyméthacrylique et groupements propyl thio-3

polyméthacrylate de méthyle

4 g en MA

- Polymère poly(acide acrylique) vendu sous

le nom SYNTHALEN K par la société 3 V

0,5 g en MA

20

- Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle

vendu sous le nom PVP/VA 735 par la société ISP

1 g en MA

- 2,2,4,4,6,6 heptaméthylnonane (C₁₆) vendu

sous le nom ARLANOL HD par ICI

3 g

- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%

25

dudit polymère siliconé et du polymère acrylique qsp

- Ethanol

20 g

- Eau déminéralisée

qsp

100 g

EXEMPLE 4

Shampooing

30

- Polymère siliconé greffé de formule (I)

de structure polyméthyl/méthylsiloxane

groupements propyl thio-3 polyméthacrylate

d'isobutyle

1 g en MA

35

- Isoleicosane (C₂₀)

2 g

- Lauryl éther sulfate de sodium (C₁₂/C₁₄ ; 70/30)

9

- à 22 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse
vendu sous le nom EMPICOL ESB 31/F par la
société ALBRIGLET et WILSON 15 g
- Cocoylbétaïne 3 g
- 5 - Cétostéaryl sulfate de sodium (C₁₆/C₁₈ ; 50/50)
vendu sous le nom de LANETH par HENHEL 0,8 g
- Mélange 1-(hexadécyloxy)-2 octadécanol/alcool
cétyle (47/53) 2,5 g
- Monoisopropanolamide d'acide de coprah 2 g
- 10 - Parfum, conservateur qs
- Eau qsp pH ajusté à 5,5 par HCl 100 g

EXEMPLE 5

Après-shampooing

- 15 - Polymère siliconé greffé de formule (I)
de structure polyméthyl/méthylsiloxane
groupements propyl thio-3 polyméthacrylate
d'isobutyle 1 g en MA
- 2,2,4,4,6,6 heptaméthylnonane (C₁₆) vendu
20 sous le nom ARLANOL HD par ICI 2 g
- Copolymère acrylamide/acide acrylamido
2- méthylpropane sulfonique sous forme de
sel de sodium en émulsion inverse à 40%
dans un mélange isoparaffine/eau tel que
- 25 le produit décrit dans l'exemple 1
du document EP-A-503 853 1 g en MA
- Mélange polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylé
/cyclotétra- et cyclopentadiméthylsiloxane
(56/44) (14/86) vendu sous le nom QCF2-1671
- 30 FLUID par DOW CORNING 10 g
- Parfum, conservateur qs
- Eau qsp pH ajusté à 6 par NaOH 100 g

REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et au moins un hydrocarbure liquide à température ambiante dont la chaîne hydrocarbonée présente de 11 à 26 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.

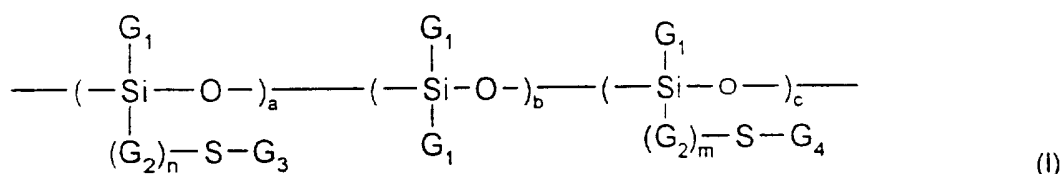
6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélanges de monomères, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C₁-C₁₈.

5

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo) polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



dans lequel les radicaux G₁, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₀ ou encore un radical phényle ; les radicaux G₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C₁-C₁₀ ; G₃ représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G₄ représente un reste polymérique résultant de l'(homo) polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle en C_1 - C_{10} ;

- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1 - C_3 ;

5 - G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;

- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle (C_1 - C_{10}).

10 11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical méthyle ;

- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical propylène ;

15 - G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;

- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère siliconé greffé varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,5 à 15% en poids et préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, liquides à température ambiante, sont choisis dans le groupe constitué par l'isododécane (C_{12}), l'isohexadécane (C_{16}), l'isoeicosane (C_{20}), l'isotétracosane (C_{24}) et leurs isomères.

35 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient l'isododécane (C_{12}) ou l'un de ses isomères.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que les hydrocarbures liquides en C₁₁-C₂₆ sont utilisés en une quantité comprise allant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition et plus
5 préférentiellement de 0,5 à 5% en poids.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les
10 silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par
15 le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les solvants
20 cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par
25 le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par
30 le fait que les matières kératiniques sont des cheveux humains.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.

5 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampoings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

15 26. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 96/01434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 388 582 (KOBAYASHI KOSE CO. LTD.) 26 September 1990 see examples 16,19,22 ---	1-26
X	WO,A,95 04518 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 16 February 1995 see the whole document ---	1-26
X	WO,A,95 03776 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 February 1995 see example 27 ---	1-26
X	WO,A,93 23446 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 November 1993 see the whole document ---	1-26
X	EP,A,0 636 361 (L'OREAL) 1 February 1995 see example 10 ---	1-26
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1997

Date of mailing of the international search report

23.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-388582	26-09-90	JP-A- 2247110	02-10-90
		JP-A- 2250812	08-10-90
		JP-A- 2132141	21-05-90
		JP-A- 2258709	19-10-90
		JP-A- 2279617	15-11-90
		DE-D- 69014358	12-01-95
		DE-T- 69014358	14-06-95
		US-A- 5061481	29-10-91
		US-A- 5219560	15-06-93
		JP-A- 3008432	16-01-91
WO-A-9504518	16-02-95	AU-A- 7336694	28-02-95
		BR-A- 9407180	17-09-96
		CA-A- 2167483	16-02-95
		CN-A- 1132473	02-10-96
		CZ-A- 9600338	17-07-96
		EP-A- 0712309	22-05-96
		FI-A- 960494	02-04-96
		HU-A- 73652	30-09-96
		NO-A- 960451	02-04-96
		US-A- 5565193	15-10-96
WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477	21-11-95
		EP-A- 0714275	05-06-96
WO-A-9323446	25-11-93	AU-A- 4243393	13-12-93
		CA-A- 2135186	25-11-93
		CN-A- 1081195	26-01-94
		CZ-A- 9402773	16-08-95
		EP-A- 0640105	01-03-95
		FI-A- 945358	14-11-94
		HU-A- 70074	28-09-95
		JP-T- 7508060	07-09-95
		NO-A- 944303	13-01-95
		SK-A- 136194	09-08-95
EP-A-636361	01-02-95	FR-A- 2708199	03-02-95
		CA-A- 2128949	29-01-95
		JP-A- 7089822	04-04-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/01434

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,95 06078 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 March 1995 see page 45, paragraph 3 ---	1-26
X	WO,A,95 05800 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 March 1995 see page 41, line 31 - page 42, line 9 -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9506078	02-03-95	AU-A- 7560094	21-03-95
		AU-A- 7630994	21-03-95
		CA-A- 2169087	02-03-95
		CA-A- 2169091	02-03-95
		CZ-A- 9600528	12-06-96
		CZ-A- 9600529	12-06-96
		EP-A- 0715637	12-06-96
		EP-A- 0715638	12-06-96
		HU-A- 73653	30-09-96
		HU-A- 73651	30-09-96
		NO-A- 960681	23-04-96
		NO-A- 960682	22-04-96
		WO-A- 9506079	02-03-95

WO-A-9505800	02-03-95	AU-A- 7602294	21-03-95
		CA-A- 2168876	02-03-95
		EP-A- 0714285	05-06-96
		US-A- 5567428	22-10-96

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PCT/FR 96/01434

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 388 582 (KOBAYASHI KOSE CO. LTD.) 26 Septembre 1990 voir exemples 16,19,22 ---	1-26
X	WO,A,95 04518 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 16 Février 1995 voir le document en entier ---	1-26
X	WO,A,95 03776 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 Février 1995 voir exemple 27 ---	1-26
X	WO,A,93 23446 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 Novembre 1993 voir le document en entier ---	1-26
X	EP,A,0 636 361 (L'OREAL) 1 Février 1995 voir exemple 10 ---	1-26
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Janvier 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: : Internationale No

PCT/FR 96/01434

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-388582	26-09-90	JP-A- 2247110	02-10-90
		JP-A- 2250812	08-10-90
		JP-A- 2132141	21-05-90
		JP-A- 2258709	19-10-90
		JP-A- 2279617	15-11-90
		DE-D- 69014358	12-01-95
		DE-T- 69014358	14-06-95
		US-A- 5061481	29-10-91
		US-A- 5219560	15-06-93
		JP-A- 3008432	16-01-91
WO-A-9504518	16-02-95	AU-A- 7336694	28-02-95
		BR-A- 9407180	17-09-96
		CA-A- 2167483	16-02-95
		CN-A- 1132473	02-10-96
		CZ-A- 9600338	17-07-96
		EP-A- 0712309	22-05-96
		FI-A- 960494	02-04-96
		HU-A- 73652	30-09-96
		NO-A- 960451	02-04-96
		US-A- 5565193	15-10-96
WO-A-9503776	09-02-95	US-A- 5468477	21-11-95
		EP-A- 0714275	05-06-96
WO-A-9323446	25-11-93	AU-A- 4243393	13-12-93
		CA-A- 2135186	25-11-93
		CN-A- 1081195	26-01-94
		CZ-A- 9402773	16-08-95
		EP-A- 0640105	01-03-95
		FI-A- 945358	14-11-94
		HU-A- 70074	28-09-95
		JP-T- 7508060	07-09-95
		NO-A- 944303	13-01-95
		SK-A- 136194	09-08-95
EP-A-636361	01-02-95	FR-A- 2708199	03-02-95
		CA-A- 2128949	29-01-95
		JP-A- 7089822	04-04-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PCT/FR 96/01434

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO,A,95 06078 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 Mars 1995 voir page 45, alinéa 3 ---	1-26
X	WO,A,95 05800 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 Mars 1995 voir page 41, ligne 31 - page 42, ligne 9 -----	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De : Internationale No
PCT/FR 96/01434

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
W0-A-9506078	02-03-95	AU-A- 7560094	21-03-95
		AU-A- 7630994	21-03-95
		CA-A- 2169087	02-03-95
		CA-A- 2169091	02-03-95
		CZ-A- 9600528	12-06-96
		CZ-A- 9600529	12-06-96
		EP-A- 0715637	12-06-96
		EP-A- 0715638	12-06-96
		HU-A- 73653	30-09-96
		HU-A- 73651	30-09-96
		NO-A- 960681	23-04-96
		NO-A- 960682	22-04-96
		WO-A- 9506079	02-03-95

W0-A-9505800	02-03-95	AU-A- 7602294	21-03-95
		CA-A- 2168876	02-03-95
		EP-A- 0714285	05-06-96
		US-A- 5567428	22-10-96
