

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 141 335

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

②① N° d'enregistrement national :

22 11156

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/41 (2023.01), A 61 K 8/97, 8/34, 8/72,
A 61 Q 5/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26.10.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.05.24 Bulletin 24/18.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : MORVAN-GUILLO Christelle et
TEIXEIRA Andreia.

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

⑦④ Mandataire(s) : Casalonga.

⑤④ Composition solide comprenant un tensioactif cationique, un amidon, un polyol et un polymère cationique.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition so-
lide destinée en particulier au traitement cosmétique, et plus
particulièrement au soin, des fibres kératiniques, notam-
ment des fibres kératiniques humaines telles que les che-
veux, et qui comprend au moins un tensioactif cationique,
au moins un amidon, au moins un polyol et au moins un po-
lymère cationique.

L'invention concerne également un article de condition-
nement renfermant ladite composition solide, ainsi que des
procédés de traitement cosmétique des fibres kératiniques,
en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux mettant en œuvre ladite composition solide ou ledit
article de conditionnement.

L'invention concerne en outre l'utilisation de ladite com-
position solide ou dudit article de conditionnement pour le
traitement cosmétique, de préférence le soin, des fibres ké-
ratiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines
telles que les cheveux.

FR 3 141 335 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition solide comprenant un tensioactif cationique, un amidon, un polyol et un polymère cationique

- [0001] La présente invention concerne une composition solide destinée en particulier au traitement cosmétique, et plus particulièrement au soin, des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, et qui comprend au moins un tensioactif cationique, au moins un amidon, au moins un polyol et au moins un polymère cationique.
- [0002] L'invention concerne également un article de conditionnement renfermant ladite composition solide, ainsi que des procédés de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre ladite composition solide ou ledit article de conditionnement.
- [0003] L'invention concerne en outre l'utilisation de ladite composition solide ou dudit article de conditionnement pour le traitement cosmétique, de préférence le soin, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0004] Dans le domaine de l'hygiène capillaire, les produits de soin (ou de conditionnement) des fibres kératiniques sont généralement destinés à conditionner lesdites fibres pour leur apporter de bonnes propriétés cosmétiques. Les produits classiques, tels que les après-shampoings, se présentent le plus souvent sous forme liquide plus ou moins épaissie. De par leur texture liquide, ces produits peuvent cependant présenter divers inconvénients, et notamment s'avérer être difficiles à doser.
- [0005] En effet, plus ils sont liquides, plus ils ont tendance à s'échapper entre les doigts, rendant leur dosage difficile et entraînant du gaspillage. Ces produits peuvent également fuir hors de leur conditionnement, ce qui peut entraîner un désagrément au consommateur lorsque ces produits viennent au contact de vêtements ou objets, par exemple lors de déplacement.
- [0006] Afin de modifier la texture de ces produits, et la rendre notamment plus compacte, des épaississants sont généralement utilisés. L'ajout de ces composés se fait cependant souvent au détriment des effets cosmétiques des compositions. L'utilisation de ces compositions plus épaisses nécessitent par ailleurs beaucoup d'eau de rinçage afin d'éliminer le surplus de produit sur les fibres. Or, dans de nombreux pays où l'accès à l'eau est restreint, le temps de rinçage et par conséquent la quantité d'eau nécessaire pour bien rincer le produit sont des indicateurs clés des qualités d'usage d'une composition.
- [0007] Afin de surmonter certains de ces problèmes, de nouvelles formulations cosmétiques

solides, notamment des après-shampoings sous forme de granulés ou de poudre solides, ont été développées. De telles formulations sont décrites, par exemple, dans US 2021/007960. Toutefois, ces nouvelles formulations n'apportent pas toujours entière satisfaction. Celles se présentant sous forme de poudre libre peuvent en effet poser des problèmes de volatilité, de préhension et/ou de dosage. Celles se présentant sous forme d'agglomérats, tels que granulés par exemple, peuvent avoir tendance à se désagréger ou se déliter difficilement en présence d'eau, impactant défavorablement leur utilisation et leur étalement sur les fibres kératiniques, et ne permettent pas toujours d'obtenir un soin satisfaisant. Elles peuvent en outre être difficiles à éliminer au rinçage et même parfois laisser des résidus sur les fibres désagréables pour le consommateur.

- [0008] Les après-shampooings sous forme de poudre ou de particules peuvent perdre en fluidité au cours du stockage du fait de l'agglutination des particules unitaires solides entre elles, ce qui peut impacter négativement les qualités d'usage.
- [0009] Ces formulations peuvent également ne pas donner entière satisfaction en termes de performances cosmétiques, notamment en termes de souplesse, de toucher, de douceur, de démêlage, de lissage, et de brillance.
- [0010] Ainsi, il existe un réel besoin de fournir une composition sous forme solide présentant un profil environnement amélioré, c'est-à-dire nécessitant peu d'eau tout au long de son utilisation. La composition doit non seulement être aisément préhensible et se déliter facilement, mais elle doit également être rapide à rincer sans laisser de résidus sur les fibres kératiniques. En ce qui concerne les compositions solides sous forme de poudres ou de particules notamment, celles-ci ne doivent pas s'agglutiner entre elles au cours du stockage afin de ne pas détériorer les qualités d'usage.
- [0011] La composition doit en outre conférer de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de souplesse, de toucher, de douceur, d'enrobage, de brillance et de démêlage.
- [0012] Il a maintenant été découvert qu'une composition solide comprenant au moins un tensioactif cationique, au moins un amidon, au moins un polyol et au moins un polymère cationique permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant, et notamment de proposer une composition sous forme solide alliant un bon pouvoir conditionnant, sans pour autant nécessiter de grandes quantités d'eau.
- [0013] La présente invention a donc pour objet une composition solide comprenant :
 - i) un ou plusieurs tensioactifs cationiques,
 - ii) un ou plusieurs amidons,
 - iii) un ou plusieurs polyols, et
 - iv) un ou plusieurs polymères cationiques.
- [0014] Ladite composition solide peut plus particulièrement être une composition

cosmétique, notamment une composition capillaire, et avantageusement, une composition de conditionnement capillaire.

- [0015] L'association particulière des composés de l'invention permet d'obtenir une composition solide facile à prélever, à manipuler et à doser. En effet, la composition ainsi obtenue présente une cohésion ou granulation telle que les propriétés de préhension et de dosage en sont améliorées, tout en évitant des agglomérats non souhaités impactant négativement les qualités d'usage. La composition peut alors être conditionnée sous forme de monodose, forme particulièrement intéressante par exemple lors de déplacements ou de la pratique d'un sport (sacs allégés, limitation des risques de fuite, diminution des déchets).
- [0016] En outre, cette composition se délite rapidement au contact de l'eau et permet d'obtenir facilement et rapidement un étalement facile et une répartition homogène sur les fibres kératiniques comparables à ceux d'une composition d'après-shampooing liquide classique.
- [0017] La composition selon l'invention permet en outre d'obtenir un bon enrobage des fibres kératiniques, avec un rendu homogène et glissant.
- [0018] Par ailleurs, la composition de l'invention se rince rapidement sans laisser de résidus déplaisants sur les fibres et leur confère après rinçage un toucher naturel et propre. Les fibres traitées avec la composition de l'invention présentent de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de douceur, souplesse, toucher. Elles sont également bien individualisées et ainsi plus facile à démêler.
- [0019] La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique, notamment de soin, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition solide telle que définie ci-après, la composition solide étant appliquée directement sur lesdites fibres kératiniques ou après avoir été préalablement humidifiée avec de l'eau.
- [0020] La présente invention porte en outre sur l'utilisation d'une composition solide telle que définie ci-après pour le traitement cosmétique, de préférence le soin des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0021] La présente invention porte également sur un article de conditionnement comprenant :
- une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe comprenant un ou plusieurs composés hydrosolubles et/ou liposolubles ;
 - une composition solide telle que définie ci-avant ;
- étant entendu que la composition solide se trouve dans une des cavités définies par l'enveloppe.
- [0022] Cet article de conditionnement permet notamment de résoudre les problèmes de

dosage de la composition solide. Il facilite également son stockage et son transport. En particulier, l'article de conditionnement de l'invention offre une meilleure protection de la composition contre l'humidité.

- [0023] L'article de conditionnement peut permettre en outre d'obtenir une composition finale de soin des fibres kératiniques plus épaissie dans la main, pouvant se présenter sous forme de crème, sans grumeau, sans laisser de résidus sur les cheveux après rinçage.
- [0024] L'article de conditionnement peut ainsi améliorer, notamment faciliter, la répartition de la composition sur les fibres kératiniques.
- [0025] L'article de conditionnement peut permettre de mieux contrôler la dose de composition mise en œuvre sur les fibres kératiniques réduisant ainsi les risques de gaspillage.
- [0026] L'article de conditionnement permet aussi de minimiser les risques de délitement de la composition.
- [0027] L'invention porte également sur l'utilisation de l'article de conditionnement ci-dessus pour le traitement cosmétique, de préférence pour le soin des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0028] L'invention porte aussi sur un procédé de traitement cosmétique, notamment de soin, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape de mise en œuvre d'au moins un article de conditionnement tel que défini ci-dessus.
- [0029] De préférence, ledit procédé de traitement cosmétique comprend les étapes suivantes :
 - a) mélanger l'article de conditionnement dans une composition apte à solubiliser, en totalité ou partiellement, l'enveloppe dudit article de conditionnement,
 - b) appliquer la composition obtenue à l'étape a) sur les fibres kératiniques,
 - c) éventuellement laisser pauser,
 - d) rincer lesdites fibres kératiniques,
 - e) éventuellement sécher lesdites fibres kératiniques.
- [0030] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- [0031] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».
- [0032] Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».
- [0033] De préférence, la composition solide selon l'invention (composition finale, après séchage) présente une activité de l'eau inférieur à 0.75, mieux inférieure à 0.72, encore

mieux inférieure à 0.70. L'activité en eau, A_w , représente la proportion d'eau liée par rapport à l'eau libre qui est propice au développement de micro-organismes. La valeur varie entre 0 et 1. L'activité est de 0 pour un produit totalement sec et elle est de 1 pour de l'eau pure.

- [0034] La composition solide selon l'invention peut comprendre de l'eau ajoutée lors de sa préparation et/ou de l'eau pouvant provenir des matières premières mises en œuvre lors de la préparation de ladite composition.
- [0035] La composition solide selon l'invention peut être sous forme de poudre, de pâte, de particules (par exemple de particules sphériques telles que de petites billes ou des granules), de tablette compressée, de stick ou de pain. De préférence, la composition selon l'invention se présente sous forme de poudre ou de particules.
- [0036] Par « poudre », on entend une composition sous forme pulvérulente, de préférence essentiellement dépourvue de poussière (ou particules fines). Autrement dit, la distribution granulométrique des particules est telle que le taux pondéral des particules qui ont une taille inférieure ou égale à 50 μm (taux de fines), de préférence inférieure ou égale à 45 μm (taux de fines) est avantageusement inférieur ou égal à 5% en poids, de préférence inférieur à 3% en poids et plus particulièrement inférieur à 1% en poids, par rapport au poids total de particules (taille des particules évaluées au moyen d'un granulomètre RETSCH AS 200 DIGIT ; Hauteur d'oscillation : 1,25 mm / temps de tamisage : 5 minutes).
- [0037] Par « pâte », on entend une composition présentant une viscosité supérieure à 0,5 Pa.s (5 poises) et de préférence supérieure à 1 Pa.s (10 poises), mesurée à 25°C et à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} ; cette viscosité pouvant être déterminée au moyen d'un rhéomètre cône-plan.
- [0038] Par « particules », on entend des petits objets fractionnés formés de particules solides agrégées entre elles, de formes et de tailles variables. Elles peuvent être de forme régulière ou irrégulière. Elles peuvent être en particulier de forme sphérique (comme des granules, granulés, billes), carrée, rectangulaire, ou allongée tels des bâtonnets. On préfère tout particulièrement des particules sphériques.
- [0039] De manière avantageuse, la composition solide se présente sous forme de poudre.
- [0040] De manière avantageuse, la taille des poudres ou des particules est comprise, dans sa dimension la plus grande, entre 30 μm et 5 mm, et plus particulièrement entre 45 μm et 2 mm, mieux entre 50 μm et 1 mm, encore mieux entre 60 et 700 μm .
- [0041] De manière avantageuse, la composition solide se présente sous forme de poudre, la taille des poudres étant comprise, dans sa dimension la plus grande, entre 30 μm et 5 mm, et plus particulièrement entre 45 μm et 2 mm, mieux entre 50 μm et 1 mm, encore mieux entre 60 et 700 μm .
- [0042] Lorsque la composition solide selon l'invention ne se présente pas sous forme de

poudre ou de particules, celle-ci présente avantageusement une force de pénétration à 25°C et sous $1,013 \times 10^5$ Pa (1 atm), supérieure ou égale à 200 g, de préférence supérieure ou égale à 300 g, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400 g, et mieux encore supérieure ou égale à 500 g. La force de pénétration est déterminée par pénétrométrie. Les mesures d'analyse de texture sont effectuées à 25°C à l'aide d'un texturomètre Stable Micro Systems TA.XT Plus. Les expériences de pénétrométrie sont réalisées avec une tige métallique munie d'un embout vissé, ledit embout étant une aiguille P/2N de 2 mm pour la partie haute, relié à la tête de mesure. Le piston s'enfonce dans l'échantillon à vitesse constante de 1 mm/s, sur une hauteur de 5 mm. On enregistre la force exercée sur le piston et la valeur moyenne de la force est calculée.

[0043] La composition solide selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition solide compressée, notamment à l'aide d'une presse manuelle ou mécanique. De préférence, la dureté de la composition solide compressée est comprise entre 10 et 300 N, mieux entre 15 et 200 N, encore mieux entre 15 et 100 N.

[0044] La densité de la composition solide selon la présente invention est de préférence comprise entre 0,1 et 1, plus préférentiellement entre 0,2 et 0,8, et mieux encore entre 0,3 et 0,7. Elle est mesurée de la manière suivante :

une quantité déterminée (masse, m) de poudre est placée dans une éprouvette graduée. L'éprouvette est ensuite tapée 2500 fois de façon automatique. Le volume (v) ainsi obtenu est lu sur l'éprouvette et la densité (d) est ensuite déterminée selon la formule $d=m/v$.

[0045] *Tensioactifs cationique(s) i)*

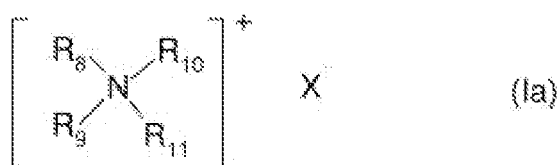
La composition solide selon la présente invention comprend un ou plusieurs tensioactifs cationiques i).

[0046] On entend par « tensioactif cationique », un tensioactif chargé positivement lorsqu'il est contenu dans les compositions selon l'invention. Ce tensioactif peut porter une ou plusieurs charges permanentes positives ou contenir une ou plusieurs fonctions cationisables au sein des compositions selon l'invention.

[0047] Les tensioactifs cationiques sont avantageusement choisis parmi les amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

[0048] Comme sels d'ammonium quaternaire, on peut notamment citer :

[0049] les sels d'ammonium quaternaire de formule (Ia) :



dans laquelle :

les groupes R_8 à R_{11} , identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins l'un des groupes R_8 à R_{11} comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone; les groupes aliphatiques pouvant comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes ; et

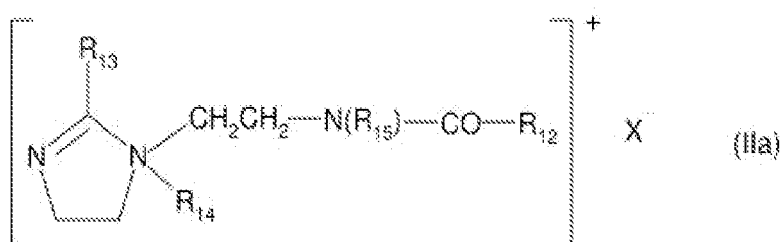
X^- est un anion notamment choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)sulfonates ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates.

[0050] Les groupes aliphatiques R_8 à R_{11} peuvent être choisis parmi les groupes alkyle en C_1 - C_{30} , alcoxy en C_1 - C_{30} , polyoxyalkylène (C_2 - C_6), alkylamide en C_1 - C_{30} , alkyl(C_{12} - C_{22})amidoalkyle(C_2 - C_6), alkyl(C_{12} - C_{22})acétate et hydroxyalkyle en C_1 - C_{30} .

[0051] On peut notamment citer les halogénures, notamment les chlorures, de tétraalkylammonium comme les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de bécényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium.

[0052] On peut également citer les halogénures, et notamment les chlorures, de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou de stéaramidopropyldiméthyl-(myristyl acétate)-ammonium; notamment le produit commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK.

[0053] les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline de formule (IIa) :



dans laquelle :

R_{12} représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif,

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,

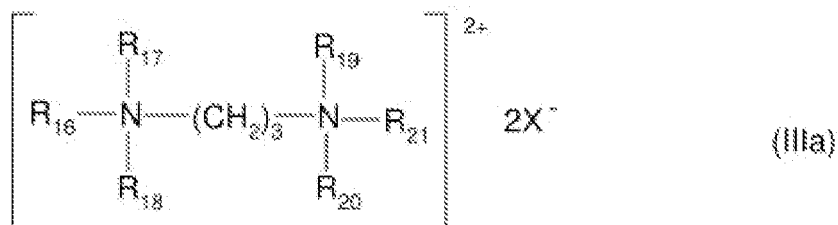
R_{14} représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

R_{15} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

X^- est un anion, notamment choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)sulfonates ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates.

[0054] De préférence, R_{12} et R_{13} désignent un mélange de groupes alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone, par exemple dérivés des acides gras du suif, R_{14} désigne un groupe méthyle, R_{15} désigne un atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination REWOQUAT® W75 ou W90 par la société Evonik.

[0055] les sels de di- ou de triammonium quaternaire de formule (IIIa) :

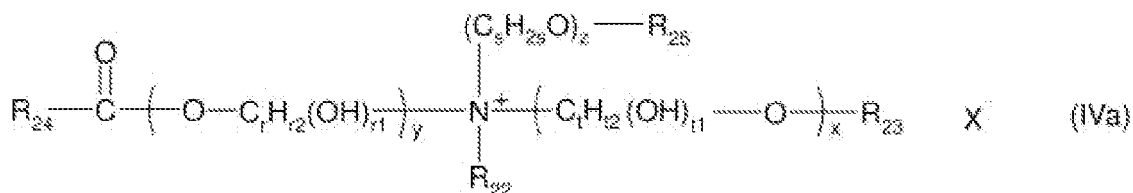


dans laquelle :

- R_{16} désigne un groupe alkyle comportant de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,
- R_{17} désigne l'hydrogène, un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe $-(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})$, R_{16a} , R_{17a} , R_{18a} , identiques ou différents désignant l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et
- X^- est un anion notamment choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)sulfonates et alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate.

[0056] De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P (Quaternium 89) et le Finquat CT (Quaternium 75) proposés par la société FINETEX.

[0057] les sels d'ammonium quaternaire contenant une ou plusieurs fonctions esters de formule (IVa) suivante :



dans laquelle :

- R_{22} est choisi parmi les groupes alkyles en C_1 - C_6 et les groupes hydroxyalkyle ou dihydroxyalkyle en C_1 - C_6 ,
- R_{23} est choisi parmi le groupe $R_{26}-C(=O)-$; les groupes R_{27} hydrocarbonés en C_1 - C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés; et l'atome d'hydrogène,
- R_{25} est choisi parmi le groupe $R_{28}-C(=O)-$; les groupes R_{29} hydrocarbonés en C_1 - C_6 ,

linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés; et l'atome d'hydrogène,

- R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_7 - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- r , s et t , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,

- r_1 et t_1 , identiques ou différents, valent 0 ou 1,

- y est un entier valant de 1 à 10,

- x et z , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,

- X^- est un anion,

étant entendu que $r_2 + r_1 = 2r$ et $t_1 + t_2 = 2t$, et que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15, sous réserve que lorsque $x = 0$ alors R_{23} désigne R_{27} et que lorsque $z = 0$ alors R_{25} désigne R_{29} .

[0058] Les groupes alkyles R_{22} peuvent être linéaires ou ramifiés, de préférence linéaires. De préférence, R_{22} désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

[0059] Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.

[0060] Lorsque R_{23} est un groupe R_{27} hydrocarboné, il peut comprendre de 12 à 22 atomes de carbone, ou bien comprendre de 1 à 3 atomes de carbone.

[0061] Lorsque R_{25} est un groupe R_{29} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

[0062] Avantageusement, R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés.

[0063] De préférence, x et z , identiques ou différents, valent 0 ou 1.

[0064] Avantageusement, y est égal à 1.

[0065] De préférence, r , s et t , identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

[0066] L'anion X^- est de préférence un halogénure, de préférence chlorure, bromure ou iodure, un alkyl(C_1 - C_4)sulfate, un alkyl(C_1 - C_4)sulfonate ou un alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonate, un méthanesulfonate, un phosphate, un nitrate, un tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel qu'un acétate ou un lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester. L'anion X^- est plus particulièrement un chlorure, un méthylsulfate ou un éthylsulfate.

[0067] On utilise plus particulièrement dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (IVa) dans laquelle :

- R_{22} désigne un groupe méthyle ou éthyle,

- x et y sont égaux à 1,

- z est égal à 0 ou 1,

- r , s et t sont égaux à 2,

- R₂₃ est choisi parmi le groupe R₂₆-C(=O)-; les groupes méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂, l'atome d'hydrogène,
- R₂₅ est choisi parmi le groupe R₂₈-C(=O)-; l'atome d'hydrogène,
- R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et de préférence parmi les groupes alkyle et alcényle en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

[0068] Avantageusement, les groupes hydrocarbonés sont linéaires.

[0069] On peut citer parmi les composés de formule (IVa) les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate de diacyloxyéthyltriméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de triacyloxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthyltriméthylammonium, et leurs mélanges. Les groupes acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs groupes acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

[0070] Ces produits sont obtenus, par exemple, par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanol-amine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras, ou sur des mélanges d'acides gras notamment d'origine végétale ou animale, ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification peut être suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent d'alkylation tel qu'un halogénure d'alkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, un sulfate de dialkyle, de préférence de méthyle ou d'éthyle, le méthanesulfonate de méthyle, le para-toluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol. De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART® par la société HENKEL, STEPANQUAT® par la société STEPAN, NOXAMIUM® par la société CECA, REWOQUAT® WE 18 par la société Evonik.

[0071] La composition selon l'invention peut contenir par exemple un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester. On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180. On peut également utiliser le chlorure de bécénylhydroxypropyltriméthylammonium, par exemple, proposé par la société KAO sous la dénomination Quartamin BTC 131.

[0072] De préférence, les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester contiennent deux fonctions esters.

[0073] A titre d'amines grasses, on peut citer les amidoamines.

Les amidoamines selon l'invention peuvent être choisies parmi les amidoamines grasses, la chaîne grasse pouvant être portée par le groupement amine ou par le

groupement amido.

[0074] On entend par amidoamine un composé comprenant au moins une fonction amide et au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire.

[0075] On entend par amidoamine grasse, une amidoamine comprenant, en général, au moins une chaîne hydrocarbonée en C₆-C₃₀. De préférence, les amidoamines grasses utiles selon l'invention ne sont pas quaternisées.

[0076] De préférence, les amidoamines grasses utiles selon l'invention ne sont pas (poly)oxyalkylénées.

[0077] Parmi les amidoamines grasses utiles selon l'invention, on peut citer les amidoamines de formule (Va) suivante :



dans laquelle :

- R représente un radical hydrocarboné monovalent linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et substitué ou non substitué, ayant de 5 à 29 atomes de carbone, de préférence de 7 à 23 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₅-C₂₉, de préférence en C₇-C₂₃, linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en C₅-C₂₉, de préférence en C₇-C₂₃ linéaire ou ramifié ;

- R'' représente un radical hydrocarboné divalent ayant moins de 6 atomes de carbone, de préférence 2 à 4 atomes de carbone, mieux, 3 atomes de carbone ; et

- R', identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant moins de 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et substitué ou non substitué, de préférence, un radical méthyle.

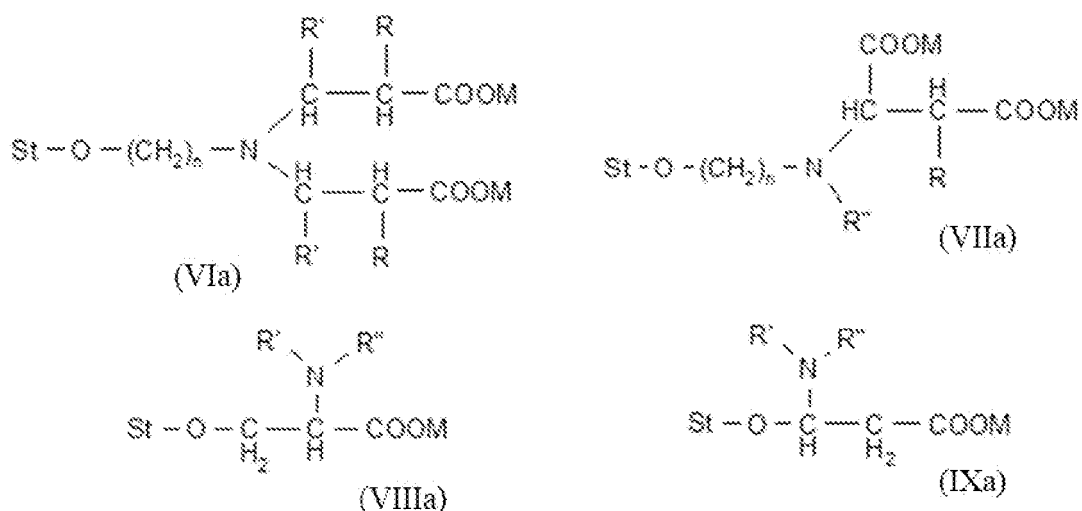
[0078] Les amidoamines grasses de formule (Va) sont, par exemple, choisies parmi l'oléamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine commercialisée par la société INOLEX CHEMICAL COMPANY sous la dénomination LEXAMINE S13, l'isostéaramidopropyl diméthylamine, la stéaramidoéthyl diméthylamine, la lauramidopropyl diméthylamine, la myristamidopropyl diméthylamine, la béhénamidopropyl diméthylamine, la dilinoléamidopropyl diméthylamine, la palmitamidopropyl diméthylamine, la ricinoléamidopropyl diméthylamine, la soyamidopropyl diméthylamine, l'avocadoamidopropyl diméthylamine, la cocamidopropyl diméthylamine, la minkamidopropyl diméthylamine, l'oatamidopropyl diméthylamine, la sesamidopropyl diméthylamine, la tallamidopropyl diméthylamine, l'olivamidopropyl diméthylamine, la palmitamidopropyl diméthylamine, la stéaramidoethyldiéthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges.

[0079] De préférence, les amidoamines grasses sont choisies parmi l'oléamidopropyl diméthylamine, la béhénamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges.

- [0080] De préférence, les tensioactifs cationiques i) sont choisis parmi ceux de formule (Ia), (IVa) ou (Va), et mieux parmi les sels de cetyltriméthylammonium, de bényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, l'oléamidopropyl diméthylamine, la bényamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges ; et plus particulièrement parmi le chlorure ou le méthosulfate de bényltriméthylammonium, le chlorure ou le méthosulfate de cetyltriméthylammonium, le chlorure ou le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, l'oléamidopropyl diméthylamine, la bényamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges.
- [0081] La teneur totale du ou des tensioactifs cationiques i), présents dans la composition solide selon l'invention, va de préférence de 0,01 à 15% en poids, préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,5 à 8% en poids, et mieux encore de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0082] *Amidon(s) ii)*
La composition solide selon la présente invention comprend un ou plusieurs amidons ii).
- [0083] Les molécules d'amidons utilisables dans la présente invention peuvent avoir comme origine toutes les sources végétales d'amidon, notamment les céréales et les tubercules ; plus particulièrement il peut s'agir d'amidons de maïs, de riz, de manioc, d'orge, de pomme de terre, de blé, de sorgho, de pois, d'avoine, de tapioca. On peut également utiliser les hydrolysats des amidons cités ci-dessus. L'amidon est de préférence issu du maïs ou de la pomme de terre.
- [0084] Les amidons peuvent être modifiés par voie chimique ou physique, notamment par une ou plusieurs des réactions suivantes : pré-gélatinisation, oxydation, réticulation, estérification, éthérification, amidification, traitements thermiques.
- [0085] De manière plus particulière, ces réactions peuvent être réalisées de la façon suivante :
- pré-gélatinisation en faisant éclater les granules d'amidon (par exemple séchage et cuisson dans un tambour sécheur) ;
 - oxydation par des oxydants forts conduisant à l'introduction de groupes carboxyle dans la molécule d'amidon et à la dépolymérisation de la molécule d'amidon (par exemple en traitant une solution aqueuse d'amidon par l'hypochlorite de sodium) ;
 - réticulation par des agents fonctionnels capables de réagir avec les groupes hydroxyle des molécules d'amidon qui vont ainsi être liées entre elles (par exemple avec des groupes glyceryl et/ou phosphate) ;
 - estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en C_1 à C_6 (acétyl), hydroxyalkylés en C_1 à C_6 (hydroxyéthyl, hydroxypropyl),

carboxyméthyl, octénylsuccinique.

- [0086] On peut notamment obtenir par réticulation avec des composés phosphorés des phosphates de monoamidon (du type Am-O-PO-(OX)₂), des phosphates de diamidon (du type Am-O-PO-(OX)-O-Am) ou même de triamidon (du type Am-O-PO-(O-Am)₂) ou leurs mélanges; avec Am signifiant amidon et X désignant notamment les métaux alcalins (par exemple sodium ou potassium), les métaux alcalinoterreux (par exemple calcium, magnésium), les sels d'ammoniaque, les sels d'amines comme ceux de la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'amino-3 propanediol-1,2, les sels ammoniums issus des aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline.
- [0087] Les composés phosphorés peuvent être par exemple du tripolyphosphate de sodium, de l'orthophosphate de sodium, de l'oxychlorure de phosphore ou du trimétaphosphate de sodium.
- [0088] On peut notamment citer les phosphates de diamidon comme le produit proposé sous les références PREJEL VA-70-T AGGL (phosphate de diamidon de manioc hydroxypropylé gélatinisé) ou PREJEL TK1 (phosphate de diamidon de manioc gélatinisé) ou PREJEL 200 (phosphate de diamidon de manioc acétylé gélatinisé) par la Société AVEBE ou STRUCTURE ZEA de NATIONAL STARCH (phosphate de diamidon de maïs gélatinisé).
- [0089] Un amidon préféré est un amidon ayant subi au moins une modification par voie chimique telle qu'au moins une estérification.
- [0090] Selon l'invention, on peut aussi utiliser des amidons amphotères, comprenant un ou plusieurs groupements anioniques et un ou plusieurs groupements cationiques. Les groupements anioniques et cationiques peuvent être liés au même site réactif de la molécule d'amidon ou à des sites réactifs différents ; de préférence ils sont liés au même site réactif. Les groupements anioniques peuvent être de type carboxylique, phosphate ou sulfate, et de préférence carboxylique. Les groupements cationiques peuvent être de type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.
- [0091] Les amidons amphotères sont notamment choisis parmi les composés de formules suivantes :



formules (VIa) à (IXa), dans lesquelles :

- St-O représente une molécule d'amidon ;
- R, identique ou différent, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R', identique ou différent, représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un groupement $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$;
- n est un entier égal à 2 ou 3 ;
- M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcali-terreux tels que Na, K, Li, un ammonium quaternaire NH_4 , ou une amine organique ;
- et
- R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{18} .

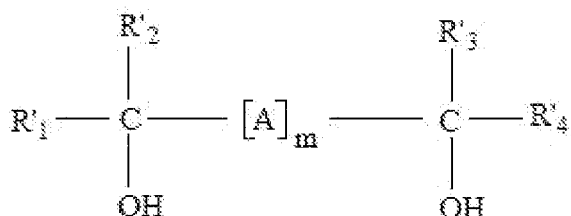
[0092] Ces composés sont notamment décrits dans US 5 455 340 et US 4 017 460.

[0093] On utilise particulièrement les amidons de formules (VIIa) ou (VIIIa), et préférentiellement les amidons modifiés par de l'acide 2-chloroéthylaminodipropionique, c'est-à-dire les amidons de formule (VIIa) ou (VIIIa) dans lesquelles R, R', R'' et M représentent un atome d'hydrogène et n est égal à 2. De préférence, l'amidon amphotère est un chloroéthylamido dipropionate d'amidon.

[0094] Plus particulièrement, les amidons sont choisis parmi les amidons de maïs, les amidons de pomme de terre, les amidons de riz et les amidons modifiés tels que ceux mentionnés ci-dessus, notamment phosphatés comme des phosphates de diamidon tels que ceux décrits ci-dessus.

[0095] Dans un mode de réalisation, la composition solide comprend au moins deux amidons. Plus particulièrement, la composition solide comprend au moins un amidon non modifié (ou amidon natif) comme un amidon de maïs, un amidon de pomme de terre, ou un amidon de riz et au moins un amidon modifié notamment choisi parmi ceux décrits ci-dessus, et plus particulièrement parmi les amidons phosphatés mentionnés ci-dessus, tels que les phosphates de diamidon.

- [0096] Encore plus préférentiellement, lesdits amidons comprennent au moins un amidon de maïs, de pomme de terre ou de riz, et au moins un amidon modifié tel qu'un amidon phosphaté.
- [0097] La teneur totale du ou des amidons ii), présents dans la composition solide selon l'invention va de préférence de 10 à 90% en poids, préférentiellement de 20 à 85 % en poids, mieux de 30 à 80% en poids, et mieux encore de 40 à 75% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0098] En particulier, la teneur totale en amidon(s) non modifié(s), présents dans la composition solide selon l'invention, va de préférence de 10 à 85% en poids, préférentiellement de 20 à 80% en poids, mieux de 30 à 75% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0099] En particulier, la teneur totale en amidon(s) modifié(s), notamment phosphaté(s), présents dans la composition solide selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 30% en poids, préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, et mieux encore de 2 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0100] *Polyol(s) iii)*
La composition solide selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs polyols iii).
- [0101] Le ou les polyols présents dans la composition solide de l'invention sont de préférence choisis parmi les polyols de formule (XII) suivante :



(XII)

formule (XII) dans laquelle :

- R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₆ ou un radical mono ou polyhydroxyalkylé en C₁ à C₆,
- A désigne un radical alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 18 atomes de carbone, ce radical comprend de 0 à 9 atomes d'oxygène, mais pas de groupement hydroxyle, et
- m désigne 0 ou 1.

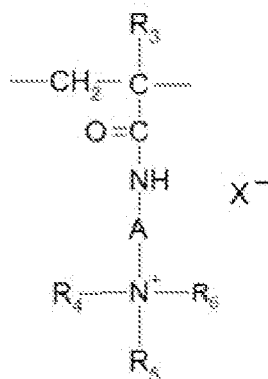
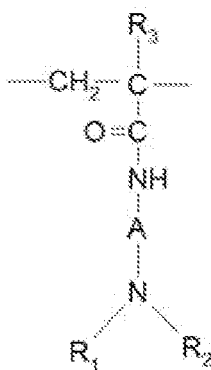
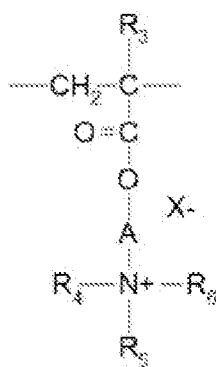
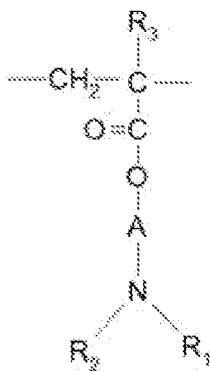
- [0102] Le ou les polyols sont de préférence choisis parmi les polyols de formule (XII), dans laquelle m vaut 0, et leurs mélanges, et plus préférentiellement parmi le propylène glycol (propane-1,2-diol), le 1,2,3-propanetriol, le pinacol (2,3-diméthyl 2,3-butanediol), le 1,2,3-butanetriol, le 2,3-butanediol, la glycérine, le sorbitol et leurs

mélanges.

- [0103] Le ou les polyols peuvent également être choisis parmi les polyols de formule (XII), dans laquelle m vaut 1 et R₁, R₂, R₃, et R₄, identiques ou différents, désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₆, et leurs mélanges. Ils peuvent avantageusement être choisis parmi les polyéthylèneglycols et leurs mélanges, et plus particulièrement le produit nommé PEG-6 ou PEG-8 dans l'ouvrage CTFA (International Cosmetic Ingredient Dictionary, Seventh Edition).
- [0104] Le ou les polyols peuvent encore être choisis parmi les polyols de formule (XII), dans laquelle m vaut 1 et R₁, R₂, R₃, et R₄, identiques ou différents, désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₆, et dont le poids moléculaire est inférieur à 200, et leurs mélanges. Selon ce mode de réalisation particulier, le ou les polyols sont de préférence choisis parmi le 3-méthyl-1,3,5-pentanetriol, le 1,2,4-butanetriol, le 1,5-pentanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 1,3-butanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le néopentylglycol (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), l'isoprène glycol (3-méthyl-1,3-butanediol), l'hexylèneglycol (2-méthyl-2,4-pentanediol) et leurs mélanges, et plus préférentiellement parmi l'hexylèneglycol, le néopentylglycol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol et leurs mélanges.
- [0105] De préférence, le poids moléculaire (PM) du ou desdits polyols présents dans la composition solide de l'invention est compris entre 50 et 350, plus préférentiellement entre 60 et 200, et mieux encore entre 70 et 150.
- [0106] De préférence, le ou les polyols sont choisis parmi les diols, la glycérine, et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les composés de formule (XII) dans laquelle, R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₆, la glycérine et leurs mélanges.
- [0107] Avantageusement, le ou les polyols iii) sont choisis parmi la glycérine, le propylène glycol (propane-1,2-diol), le pinacol (2,3-diméthyl 2,3-butanediol), le 2,3-butanediol, les polyéthylèneglycols, le 1,5-pentanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 1,3-butanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le néopentylglycol (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), l'isoprène glycol (3-méthyl-1,3-butanediol), l'hexylèneglycol (2-méthyl-2,4-pentanediol), le dipropylène glycol, et leurs mélanges. De préférence, le polyol iii) est la glycerine, le propylène glycol ou le dipropylène glycol, et leurs mélanges, plus préférentiellement, le polyol iii) est la glycerine.
- [0108] La teneur totale du ou des polyols iii) va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, et mieux de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0109] *Polymère(s) cationique(s) iv)*

La composition solide selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs polymères cationiques iv).

- [0110] Par « polymère cationique », on entend au sens de la présente invention, tout polymère comprenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques. De préférence, le ou les polymères cationiques sont hydrophiles ou amphiphiles.
- [0111] Les polymères cationiques ne sont de préférence pas siliconés (ne comprennent pas de motif Si-O).
- [0112] Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.
- [0113] De préférence les polymères cationiques selon l'invention ne comprennent pas de groupement anionique ni de groupement ionisable en groupement anioniques.
- [0114] Les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés ont de préférence une masse molaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.
- [0115] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement :
- [0116] (1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formule suivante :



formules dans lesquelles:

- R₃, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH₃;
- A, identiques ou différents, représentent un groupe divalent alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle; de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle; et
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

[0117] Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

[0118] Parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tels que ceux vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tel que celui vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone, tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymères vinylpyrrolidone/ méthacrylamidopropyldiméthylamine, tels que ceux commercialisés sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP;

- les copolymères vinylpyrrolidone/ méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé, tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP,
- les polymères, de préférence réticulés, de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo- ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion comprenant 50% en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la société CIBA. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium comprenant environ 50% en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la société CIBA.

[0119] (2) Les polysaccharides cationiques, notamment les inulines, les celluloses et les gommes de galactomannanes cationiques. Parmi les polysaccharides cationiques, on peut citer plus particulièrement les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, les copolymères de cellulose cationiques ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et les gommes de galactomannanes cationiques.

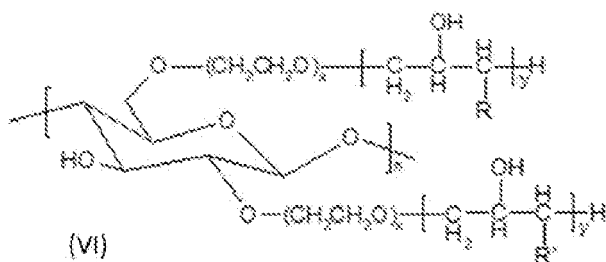
[0120] Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires sont notamment décrits dans FR 1 492 597, et on peut citer les polymères commercialisés sous la dénomination "UCARE POLYMER JR" (JR 400 LT, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société AMERCHOL. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammoniums quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

[0121] Les copolymères de cellulose cationiques ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, sont décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, et on peut citer les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

[0122] Parmi les dérivés de celluloses cationiques, on peut également utiliser les celluloses associatives cationiques, qui peuvent être choisies parmi les dérivés de cellulose quaternisés, et en particulier les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle linéaire ou ramifié, arylalkyle linéaire ou ramifié, alkylaryle linéaire ou ramifié, de préférence alkyl linéaire ou ramifié, ces groupes comportant au moins 8 atomes de carbone, notamment de 8 à 30 atomes de carbone, mieux de 10 à 24, voire de 10 à 14, atomes de carbone ; ou des mélanges de ceux-ci.

[0123] De préférence, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyles linéaires ou ramifiés, arylalkyles linéaires ou ramifiés, alkylaryles linéaires ou ramifiés, de préférence alkyles linéaires ou ramifiés, ces groupes comportant au moins 8 atomes de carbone, notamment de 8 à 30 atomes de carbone, mieux de 10 à 24, voire de 10 à 14, atomes de carbone ; ou des mélanges de ceux-ci.

[0124] Préférentiellement, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses de formule (VI) :



dans laquelle :

- R représente un groupement ammonium $R_a R_b R_c N^+ -$, Q^- dans lequel R_a , R_b , et R_c , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{30} , de préférence un alkyle, et Q^- représente un contre-ion anionique tel qu'un halogénure comme un chlorure ou bromure ;

- R' représente un groupement ammonium $R'_a R'_b R'_c N^+ -$, Q'^- dans lequel R'_a , R'_b , et R'_c , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{30} , de préférence un alkyle, et Q'^- représente un contre-ion anionique tel qu'un halogénure comme un chlorure ou bromure ;

étant entendu qu'au moins l'un des radicaux R_a , R_b , R_c , R'_a , R'_b , R'_c représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_8 à C_{30} ;

- n, x et y, identiques ou différents, représentent un nombre entier compris entre 1 et 10 000.

[0125] De préférence, dans la formule (VI), au moins l'un des radicaux R_a , R_b , R_c , R'_a , R'_b , R'_c représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_8 à C_{30} ; mieux en C_{10} à C_{24} , voire en C_{10} à C_{14} ; on peut en particulier citer le radical dodécyle (C_{12}). De préférence, le ou les autres radicaux représentent un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_4 , notamment

méthyle.

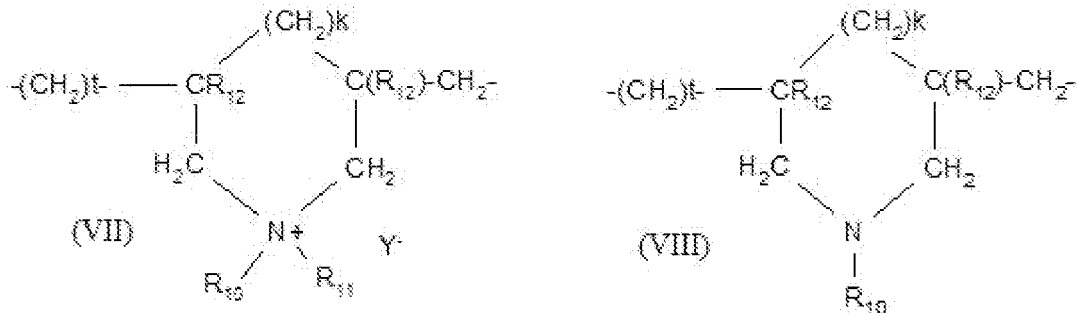
- [0126] De préférence, dans la formule (VI), un seul des radicaux R_a , R_b , R_c , R'_a , R'_b , R'_c représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_8 à C_{30} ; mieux en C_{10} à C_{24} , voire en C_{10} à C_{14} ; on peut en particulier citer le radical dodécyle (C_{12}). De préférence, les autres radicaux représentent un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_4 , notamment méthyle.
- [0127] Encore mieux, R peut être un groupement choisi parmi $-N^+(CH_3)_3$, Q'^- et $-N^+(C_{12}H_{25})(CH_3)_2$, Q'^- , de préférence un groupement $-N^+(CH_3)_3$, Q'^- .
- [0128] Encore mieux, R' peut être un groupement $-N^+(C_{12}H_{25})(CH_3)_2$, Q'^- .
- [0129] Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.
- [0130] On peut notamment citer les polymères de dénomination INCI :
 - Polyquaternium-24, tel que le produit QUATRISOFT LM 200®, commercialisé par la société AMERCHOL/DOW CHEMICAL ;
 - PG-Hydroxyethylcellulose Cocodimonium Chloride, tel que le produit CRODACEL QM® ;
 - PG-Hydroxyethylcellulose Lauryldimonium Chloride (alkyle en C_{12}), tel que le produit CRODACEL QL® et
 - PG-Hydroxyethylcellulose Stearyldimonium Chloride (alkyle en C_{18}) tel que le produit CRODACEL QS®, commercialisés par la société CRODA.
- [0131] On peut également citer les hydroxyéthylcelluloses de formule (VI) dans lesquels R représente l'halogénure de triméthylammonium et R' représente l'halogénure de diméthylodécylammonium, préférentiellement R représente le chlorure de triméthylammonium $Cl^-, (CH_3)_3N^+$ et R' représente du chlorure de diméthylodécylammonium $Cl^-, (CH_3)_2(C_{12}H_{25})N^+$. Ce type de polymère est connu sous la dénomination INCI Polyquaternium-67 ; comme produits commerciaux, on peut citer les polymères SOFTCAT POLYMER SL® tels que les SL-100, SL-60, SL-30 et SL-5 de la société AMERCHOL/DOW CHEMICAL.
- [0132] Plus particulièrement les polymères de formule (VI) sont par exemple ceux dont la viscosité est comprise inclusivement entre 2 et 3 Pa.s (entre 2000 et 3000 cPs), préférentiellement entre 2,7 et 2,8 Pa.s (entre 2700 et 2800 cPs). Typiquement le SOFTCAT POLYMER SL-5 a une viscosité de 2,5 Pa.s (2500 cPs), le SOFTCAT POLYMER SL-30 a une viscosité de 2700 cPs, le SOFTCAT POLYMER SL-60 a une viscosité de 2,7 Pa.s (2700 cPs) et le SOFTCAT POLYMER SL-100 a une viscosité de 2,8 Pa.s (2800 cPs). On peut aussi utiliser le SOFTCAT POLYMER SX-1300X de viscosité comprise entre 1 et 2 Pa.s (1000 et 2000 cPs).
- [0133] Les gommages de galactomannane cationiques sont décrites plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307, et on peut citer les gommages de guar comprenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple

des gommages de guar modifiées par un sel (par exemple un chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société RHODIA.

- [0134] (3) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes linéaires ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères.
- [0135] (4) les polyaminoamides solubles dans l'eau, préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisés.
- [0136] (5) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères d'acide adipique-diacoylaminoalcoylalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.
- [0137] (6) 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 les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone; le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant de préférence compris entre 0,8:1 et 1,4:1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris de préférence entre 0,5:1 et 1,8:1. Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/

époxypropyl/diéthylène-triamine.

- [0138] (7) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (VII) ou (VIII) :

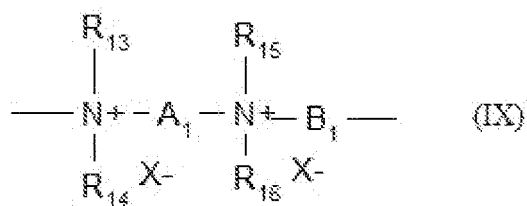


formules (VII) et (VIII), dans lesquelles :

- k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;
- R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle en C₁ à C₄; ou bien R₁₀ et R₁₁ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; et
- Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

- [0139] On peut citer plus particulièrement l'homopolymère de sels (par exemple chlorure) de diméthyldiallylammonium par exemple vendu sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société NALCO (et leurs homologues de faibles masses molaires moyenne en poids) et les copolymères de sels (par exemple chlorure) de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés notamment sous la dénomination "MERQUAT 550" ou "MERQUAT 7SPR".

- [0140] (8) les polymères de diammonium quaternaire comprenant des motifs récurrents de formule (IX) :



formule (IX), dans laquelle :

- R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques,

alicycliques, ou arylaliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles comprenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} représentent un radical alkyle en C_1 à C_6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou $-\text{CO}-\text{O}-R_{17}-D$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-R_{17}-D$ où R_{17} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

- A_1 et B_1 représentent des groupements divalents polyméthyléniques comprenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

- X^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

étant entendu que A_1 , R_{13} et R_{15} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

en outre si A_1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement $(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-D-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule $-\text{O}-Z-\text{O}-$, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 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 ;

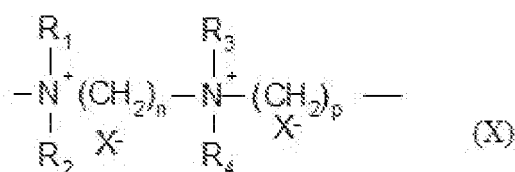
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-Y-\text{NH}-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical divalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
ou

d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

[0141] De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure. Ces polymères ont une masse molaire moyenne en nombre (M_n) généralement comprise entre 1000 et 100000.

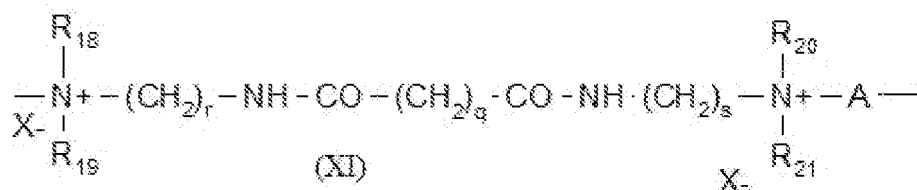
[0142] On peut citer plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (X) :



formule (X) dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

[0143] Un composé de formule (X) particulièrement préféré est celui pour lequel R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un radical méthyle, $n=3$, $p=6$ et $X = Cl$, dénommé Hexadimethrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

[0144] (9) les polymères de polyammonium quaternaires comprenant des motifs de formule (XI):



formule (XI), dans laquelle :

- R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$, où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

- r et s , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

- q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

- X^- désigne un anion tel qu'un halogénure, et

- A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$.

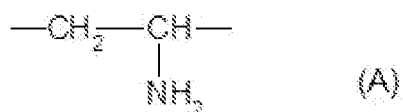
[0145] On peut par exemple citer les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

[0146] (10) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

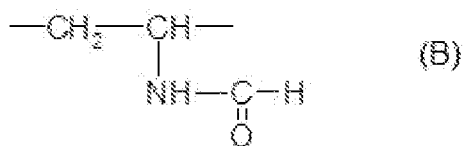
[0147] (11) les polyamines comme le Polyquart® H vendu par COGNIS, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

[0148] (12) les polymères comportant dans leur structure :

(a) un ou plusieurs motifs répondant à la formule (A) suivante :



(b) éventuellement un ou plusieurs motifs répondant à la formule (B) suivante :



- [0149] Autrement dit, ces polymères peuvent être notamment choisis parmi les homo- ou copolymères comportant un ou plusieurs motifs issus de la vinylamine et éventuellement un ou plusieurs motifs issus du vinylformamide.
- [0150] De préférence, ces polymères cationiques sont choisis parmi les polymères comportant, dans leur structure, de 5 à 100% en moles de motifs répondant à la formule (A) et de 0 à 95% en moles de motifs répondant à la formule (B), préférentiellement de 10 à 100% en moles de motifs répondant à la formule (A) et de 0 à 90% en moles de motifs répondant à la formule (B).
- [0151] Ces polymères peuvent être obtenus par exemple par hydrolyse partielle du polyvinylformamide. Cette hydrolyse peut se faire en milieu acide ou basique.
- [0152] La masse moléculaire moyenne en poids dudit polymère, mesurée par diffraction de la lumière, peut varier de 1000 à 3.000.000 g/mole, de préférence de 10 000 à 1.000.000 et plus particulièrement de 100 000 à 500.000 g/mole.
- [0153] La densité de charge cationique de ces polymères peut varier de 2 meq/g à 20 meq/g, de préférence de 2,5 à 15 et plus particulièrement de 3,5 à 10 meq/g.
- [0154] Les polymères comportant des motifs de formule (A) et éventuellement des motifs de formule (B) sont notamment vendus sous la dénomination LUPAMIN par la société BASF, tels que par exemple, et de manière non limitative, les produits proposés sous la dénomination LUPAMIN 9095, LUPAMIN 5095, LUPAMIN 1095, LUPAMIN 9030 (ou LUVIQUAT 9030) et LUPAMIN 9010.
- [0155] De préférence, le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les polysaccharides cationiques (famille (2)) et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les gommes de galactomannanes cationiques et leurs mélanges, et mieux encore parmi les gommes de guar cationiques et leurs mélanges.
- [0156] Plus préférentiellement, le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les polysaccharides cationiques (famille (2)), les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium (famille 7) et leurs mélanges, encore plus préférentiellement choisis parmi les mélanges de gommes de galactomannanes cationiques et de cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, mieux encore choisis parmi les mélanges de gommes de guar cationiques et les copolymères de sels (par exemple chlorure) de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.
- [0157] La teneur totale du ou des polymères cationiques iv) est de préférence supérieure ou égale à 0,05% en poids, plus préférentiellement va de 0,05 à 5% en poids, mieux

encore de 0,1 à 2% en poids, et encore plus préférentiellement de 0,2 à 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0158] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les polymères cationiques sont choisis parmi les polysaccharides cationiques (famille (2)) et leurs mélanges, et la teneur totale du ou des polysaccharides cationiques, présents dans la composition solide selon l'invention, est de préférence supérieure ou égale à 0,05% en poids, plus préférentiellement va de 0,05 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 2% en poids, voire de 0,2 à 1,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0159] *Corps gras non siliconés*

La composition solide selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs corps gras différent des silicones, c'est-à-dire un ou plusieurs corps gras non siliconés.

[0160] Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à 25°C et à pression atmosphérique ($1,013.10^5$ Pa) (solubilité inférieure à 5% en poids, et de préférence inférieure à 1% en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 0,1% en poids). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone et/ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.

[0161] Les corps gras utilisables dans la présente invention ne sont ni (poly)oxyalkylénés ni (poly)glycérolés.

[0162] Les corps gras utiles selon l'invention sont non siliconés.

[0163] On entend par « corps gras non siliconé » un corps gras ne contenant pas de liaisons Si-O et par « corps gras siliconé » un corps gras contenant au moins une liaison Si-O.

[0164] Les corps gras non siliconés utiles selon l'invention peuvent être des corps gras liquides (ou huiles) et/ou des corps gras solides. On entend par corps gras liquide, un corps gras ayant un point de fusion inférieur ou égal à 25°C et à pression atmosphérique ($1,013.10^5$ Pa). On entend par corps gras solide, un corps gras ayant un point de fusion supérieur à 25°C à pression atmosphérique ($1,013.10^5$ Pa).

[0165] Au sens de la présente invention, le point de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (analyse calorimétrique différentielle ou DSC) telle que décrite dans la norme ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC 2920 » par la société TA Instruments. Dans la présente demande, tous les points de fusion sont déterminés à

pression atmosphérique ($1,013 \cdot 10^5$ Pa).

- [0166] Plus particulièrement, le ou les corps gras liquides selon l'invention peuvent être choisis parmi les hydrocarbures liquides en C_6 à C_{16} , les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone, les huiles non siliconées d'origine animale, les huiles de type triglycéride d'origine végétale ou synthétique, les huiles fluorées, les alcools gras liquides, les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras différents des triglycérides, et leurs mélanges.
- [0167] Il est rappelé que les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement au moins un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 6 à 40, mieux de 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0168] En ce qui concerne, les hydrocarbures liquides en C_6 à C_{16} , ces derniers peuvent être linéaires, ramifiés, éventuellement cycliques, et de préférence sont choisis parmi les alcanes. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le cyclohexane, l'undécane, le dodécane, l'isododécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane, et leurs mélanges.
- [0169] Les hydrocarbures liquides comprenant plus de 16 atomes de carbone peuvent être linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, et sont choisis de préférence parmi les huiles de paraffine ou de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®, et leurs mélanges.
- [0170] A titre d'huiles hydrocarbonées (ou huiles non siliconées) d'origine animale, on peut citer le perhydrosqualène.
- [0171] Les huiles triglycérides d'origine végétale ou synthétique sont choisies de préférence parmi les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 6 à 30 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité, et leurs mélanges.
- [0172] En ce qui concerne les huiles fluorées, celles-ci peuvent être choisies parmi le perfluorométhylcyclopentane et le perfluoro-1,3 diméthylcyclohexane, vendus sous les dénominations de « FLUTECH® PC1 » et « FLUTECH® PC3 » par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcanes tels que le dodécafluoropentane et le tétradécafluorohexane, vendus sous les dénominations de

« PF 5050® » et « PF 5060® » par la Société 3M, ou encore le bromoperfluorooctyle vendu sous la dénomination « FORALKYL® » par la Société Atochem ; le nonafluoro-méthoxybutane et le nonafluoroéthoxyisobutane ; les dérivés de perfluoromorpholine, tels que la 4-trifluorométhyl perfluoromorpholine vendue sous la dénomination « PF 5052® » par la Société 3M.

- [0173] Les alcools gras liquides convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, de préférence insaturés ou ramifiés comportant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Ces alcools gras ne sont ni oxyalkylénés, ni glycérolés. On peut citer par exemple l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, l'alcool linoléique, l'alcool ricinoléique, l'alcool undécylénique ou l'alcool linoléique, et leurs mélanges. De préférence on utilisera l'alcool oléique.
- [0174] En ce qui concerne les esters liquides d'acide gras et/ou d'alcools gras, différents des triglycérides mentionnés auparavant, on peut citer notamment les esters de mono ou polyacides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C_1 à C_{26} ou ramifiés en C_3 à C_{26} et de mono ou polyalcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires en C_1 à C_{26} ou ramifiés en C_3 à C_{26} , le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 10.
- [0175] De préférence, pour les esters de monoalcools, l'un au moins de l'alcool ou de l'acide est ramifié.
- [0176] Parmi les monoesters, on peut citer le béhénate de dihydroabiétyle ; le béhénate d'octyldodécyle ; le béhénate d'isocétyle ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate d'isostéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ; l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétylé ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, tel que le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le palmitate de 2-octyldécyle ; les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle ; le stéarate d'isobutyle ; le laurate de 2-hexyldécyle, et leurs mélanges.
- [0177] De préférence parmi les monoesters de monoacides et de monoalcools, on utilisera les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle ou d'éthyle, le stéarate d'isocétyle, l'isononanoate d'éthyl-2-hexyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, et leurs mélanges.
- [0178] On peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C_4 à C_{22} et d'alcools en C_1 à C_{22} et les esters d'acides mono-, di-, ou tricarboxyliques et d'alcools

di-, tri-, tétra- ou pentahydroxy en C₂ à C₂₆.

- [0179] On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undécyléate de glycéryle ; le stéaroylstéarate d'octyldodécyle ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate de propylène glycol ; le dicaprâte de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; le trilactate de glycéryle ; le trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle, le dioctanoate de propylène glycol ; le diheptanoate de néopentyl glycol ; le diisanonate de diéthylène glycol ; les distéarates de polyéthylène glycol, et leurs mélanges.
- [0180] La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C₆ à C₃₀, de préférence en C₁₂ à C₂₂. Il est rappelé que l'on entend par « sucre », des composés hydrocarbonés oxygénés qui possèdent plusieurs fonctions alcool, avec ou sans fonction aldéhyde ou cétone, et qui comportent au moins 4 atomes de carbone. Ces sucres peuvent être des monosaccharides, des oligosaccharides ou des polysaccharides différents des polysaccharides anioniques décrits ci-après.
- [0181] Comme sucres convenables, on peut citer par exemple le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose, et leurs dérivés notamment alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose.
- [0182] Les esters de sucres et d'acides gras peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou mélanges d'esters de sucres décrits auparavant et d'acides gras en C₆ à C₃₀, de préférence en C₁₂ à C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0183] Les esters peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.
- [0184] Ces esters peuvent être par exemple des oléate, laurate, palmitate, myristate, béhénate, cocoate, stéarate, linoléate, linolénate, caprate, arachidonate, ou leurs mélanges comme notamment les esters mixtes oléo-palmitate, oléo-stéarate, palmito-stéarate.
- [0185] Plus particulièrement, on utilise les mono- et di- esters et notamment les mono- ou di- oléate, stéarate, béhénate, oléopalmitate, linoléate, linolénate, oléostéarate, de saccharose, de glucose ou de méthylglucose, et leurs mélanges.
- [0186] On peut citer à titre d'exemple le produit vendu sous la dénomination Glucate® DO

par la société Amerchol, qui est un dioléate de méthylglucose.

- [0187] De préférence, le ou les corps gras liquides sont choisis parmi les huiles végétales telles que celles définies ci-dessus, les esters gras liquides tels que ceux définis ci-dessus et leurs mélanges,
- [0188] Les corps gras solides présentent de préférence une viscosité supérieure à 2 Pa.s, mesurée à 25°C et à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹.
- [0189] Le ou les corps gras solides sont de préférence choisis parmi les alcools gras solides, les esters solides d'acides gras et/ou d'alcools gras, les cires, les céramides, et leurs mélanges.
- [0190] Par « alcool gras », on entend un alcool aliphatique à longue chaîne comprenant de 6 à 40 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone et comprenant au moins un groupe hydroxyle OH. Ces alcools gras ne sont ni oxyalkylénés, ni glycérolés.
- [0191] Les alcools gras solides peuvent être saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, et comportent de 8 à 40 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone. De préférence, les alcools gras solides sont de structure R-OH avec R désignant un groupe alkyle linéaire, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, comprenant de 8 à 40, préférentiellement de 10 à 30 atomes de carbone, voire de 12 à 24 atomes, encore mieux de 14 à 22 atomes de carbone.
- [0192] Les alcools gras solides susceptibles d'être utilisés sont de préférence choisis parmi les (mono)alcools saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, de préférence linéaires et saturés, comportant de 8 à 40 atomes de carbone, mieux de 10 à 30, voire de 12 à 24 atomes, encore mieux de 14 à 22 atomes de carbone.
- [0193] Les alcools gras solides susceptibles d'être utilisés peuvent être choisis parmi, seul ou en mélange : l'alcool myristique ou myristylique (ou 1-tétradécanol) ; l'alcool cétylique (ou 1-hexadécanol) ; l'alcool stéarylique (ou 1-octadécanol) ; l'alcool arachidylique (ou 1-eicosanol) ; l'alcool béhenylique (ou 1-docosanol) ; l'alcool lignocérylique (ou 1-tetracosanol) ; l'alcool cérylique (ou 1-hexacosanol) ; l'alcool montanylique (ou 1-octacosanol) ; l'alcool myricylique (ou 1-triacontanol).
- [0194] Préférentiellement, l'alcool gras solide est choisi parmi l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool béhenylique, l'alcool myristique, l'alcool arachylique et leurs mélanges, tels que l'alcool cétylstéarylique ou cétéarylique. De manière particulièrement préférée, l'alcool gras solide est l'alcool cétylstéarylique ou cétéarylique.
- [0195] Les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras solides susceptibles d'être utilisés sont de préférence choisis parmi les esters issus d'acide gras carboxylique en C₉-C₂₆ et/ou d'alcool gras en C₉-C₂₆.
- [0196] De préférence, ces esters gras solides sont des esters d'acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à

30 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 24 atomes de carbone, et de monoalcool saturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 24 atomes de carbone. Les acides carboxyliques saturés peuvent être éventuellement hydroxylés, et sont de préférence des monoacides carboxyliques.

[0197] On peut également utiliser les esters d'acides di- ou tricarboxyliques en C₄-C₂₂ et d'alcools en C₁-C₂₂ et les esters d'acides mono-, di- ou tricarboxyliques et d'alcools di-, tri-, tétra- ou pentahydroxylés en C₂-C₂₆.

[0198] On peut notamment citer le béhénate d'octyldodécyle, le béhénate d'isocétyle, le lactate de cétyle, l'octanoate de stéaryle, l'octanoate d'octyle, l'octanoate de cétyle, l'oléate de décyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate d'octyle, le stéarate de myristyle, le stéarate de cétyle, le stéarate de stéaryle, le pélargonate d'octyle, le myristate de cétyle, le myristate de myristyle, le myristate de stéaryle, le sébacate de diéthyle, le sébacate de diisopropyle, l'adipate de diisopropyle, l'adipate de di n-propyle, l'adipate de dioctyle, le maléate de dioctyle, le palmitate d'octyle, le palmitate de myristyle, le palmitate de cétyle, le palmitate de stéaryle, et leurs mélanges.

[0199] De préférence, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras solides sont choisis parmi les palmitates d'alkyle en C₉-C₂₆, notamment les palmitates de myristyle, de cétyle, de stéaryle ; les myristates d'alkyle en C₉-C₂₆ tels que le myristate de cétyle, le myristate de stéaryle et le myristate de myristyle ; les stéarates d'alkyle en C₉-C₂₆, notamment les stéarates de myristyle, de cétyle et de stéaryle; et leurs mélanges.

[0200] Une cire, au sens de la présente invention, est un composé lipophile, solide à 25°C et pression atmosphérique, à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à environ 40°C et pouvant aller jusqu'à 200°C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. D'une manière générale, la taille des cristaux de la cire est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition qui les comprend un aspect trouble plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire, détectable microscopiquement et macroscopiquement (opalescence).

[0201] En particulier, les cires convenant à l'invention peuvent être choisies parmi les cires d'origine animale, végétale, minérale, les cires synthétiques non siliconées et leurs mélanges.

[0202] On peut notamment citer les cires hydrocarbonées, comme la cire d'abeille, notamment d'origine biologique, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire

d'abeille, la cire d'Alfa, la cire de Berry, la cire de Shellac, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de Montan, les cires d'orange et de citron, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux, ainsi que leurs esters.

- [0203] On peut citer en outre les cires microcristallines en C_{20} à C_{60} , telles que la Microwax HW.
- [0204] On peut également citer la cire de polyéthylène PM 500 commercialisée sous la référence Permalen 50-L polyéthylène.
- [0205] On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C_8 à C_{32} . Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba isomérisée, telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans, notamment celle fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), notamment celui vendu sous la dénomination de Hest 2T-4S® par la société HETERENE.
- [0206] On peut également utiliser les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique, telles que celles vendues sous les dénominations de Phytowax ricin 16L64® et 22L73® par la société SOPHIM.
- [0207] Comme cire, on peut encore utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C_{20} à C_{40} (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange. Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K 82 P® », « Hydroxypolyester K 82 P® » et « Kester Wax K 80 P® » par la société KOSTER KEUNEN.
- [0208] Il est également possible d'utiliser des microcires dans les compositions de l'invention ; on peut citer notamment les microcires de carnauba, telles que celle commercialisée sous la dénomination MicroCare 350® par la société MICRO POWDERS, les microcires de cire synthétique, telles que celle commercialisée sous la dénomination MicroEase 114S® par la société MICRO POWDERS, les microcires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire de polyéthylène, telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micro Care 300® et 310® par la société MICRO POWDERS, les microcires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire synthétique, telles que celle commercialisée sous la dénomination Micro Care 325® par la société MICRO POWDERS, les microcires de polyéthylène, telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micropoly 200®, 220®, 220L® et 250S® par la société MICRO POWDERS et les microcires de polytétrafluoroéthylène, telles que celles commercialisées sous les dénominations de Microslip

519® et 519 L® par la société MICRO POWDERS.

- [0209] Les cires sont de préférence choisies parmi les cires minérales comme la cire de paraffine, de vaseline, de lignite ou l'ozokérite; les cires végétales comme le beurre de cacao ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée, la cire d'Ouricoury, la cire de Carnauba, la cire de Candelila, la cire d'Alfa, ou les cires absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la société BERTIN (France); les cires d'origine animale comme les cires d'abeilles ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina), le spermaceti, la cire de lanoline et les dérivés de lanoline; les cires microcristallines ; et leurs mélanges.
- [0210] Les céramides ou analogues de céramides tels que les glycocéramides, susceptibles d'être utilisés dans les compositions selon l'invention, sont connus ; on peut citer en particulier les céramides des classes I, II, III et V selon la classification de DAWNING.
- [0211] Les céramides ou leurs analogues susceptibles d'être employés répondent de préférence à la formule suivante : $R^3CH(OH)CH(CH_2OR^2)(NHCOR^1)$, dans laquelle :
- R^1 désigne un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, dérivé d'acides gras en $C_{14}-C_{30}$, ce groupe pouvant être substitué par un groupement hydroxyle en position alpha, ou un groupement hydroxyle en position oméga estérifié par un acide gras saturé ou insaturé en $C_{16}-C_{30}$;
- R^2 désigne un atome d'hydrogène, un groupe (glycosyle) n , un groupe (galactosyle) m ou un groupe sulfogalactosyle, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8 ;
- R^3 désigne un groupe hydrocarboné en $C_{15}-C_{26}$, saturé ou insaturé en position alpha, ce groupe pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{14} ; étant entendu que dans le cas des céramides ou glycocéramides naturelles, R^3 peut également désigner un groupe alpha-hydroxyalkyle en $C_{15}-C_{26}$, le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un alpha-hydroxyacide en $C_{16}-C_{30}$.
- [0212] Les céramides plus particulièrement préférées sont les composés pour lesquels R^1 désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en $C_{16}-C_{22}$; R^2 désigne un atome d'hydrogène et R^3 désigne un groupe linéaire saturé en C_{15} .
- [0213] Préférentiellement, on utilise les céramides pour lesquels R^1 désigne un groupe alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en $C_{14}-C_{30}$; R^2 désigne un groupe galactosyle ou sulfogalactosyle; et R^3 désigne un groupement $-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$.
- [0214] On peut également utiliser les composés pour lesquels R^1 désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en $C_{12}-C_{22}$; R^2 désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle et R^3 désigne un radical hydrocarboné en $C_{12}-C_{22}$, saturé ou insaturé et de préférence un groupement $-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$.
- [0215] Comme composés particulièrement préférés, on peut citer également le

2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-béhenoylamino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol ; le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol, la N-linoléoyldihydrosphingosine, la N-oléoyldihydrosphingosine, la N-palmitoyldihydrosphingosine, la N-stéaroyldihydrosphingosine, et la N-béhenoyldihydrosphingosine, le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique et le bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide; et leurs mélanges. De préférence, on utilisera la N-oléoyldihydrosphingosine.

- [0216] Les corps gras solides sont, de préférence, choisis parmi les alcools gras solides, en particulier parmi l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leurs mélanges tels que l'alcool cétylstéarylique ou cétéarylique.
- [0217] On peut également utiliser des beurres.
- [0218] Par « beurre » (également appelé « corps gras pâteux ») au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible et comportant à la température de 25 °C et à pression atmosphérique (760 mm Hg) une fraction liquide et une fraction solide. De préférence, le ou les beurres selon l'invention présentent une température de début de fusion supérieure à 25°C et une température de fin de fusion inférieure à 60°C.
- [0219] De préférence le ou les beurres particuliers sont d'origine végétale tels que ceux décrits dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (« Fats and Fatty Oils», A. Thomas, Published Online : 15 JUN 2000, DOI: 10.1002/14356007.a10_173, point 13.2.2.2. Shea Butter, Borneo Tallow, and Related Fats (Vegetable Butters)).
- [0220] On peut citer plus particulièrement le beurre de karité, le beurre de Karité Nilotica (*Butyrospermum parkii*), le beurre de Galam, (*Butyrospermum parkii*), le beurre ou graisse de Bornéo ou tengkawang tallow (*Shorea stenoptera*), beurre de Shorea, beurre d'Illipé, beurre de Madhuca ou *Bassia Madhuca longifolia*, beurre de mowrah (*Madhuca Latifolia*), beurre de Katiau (*Madhuca mottleyana*), le beurre de Phulwara (*M. butyracea*), le beurre de mangue (*Mangifera indica*), le beurre de Murumuru (*Artocaryum murumuru*), le beurre de Kokum (*Garcinia Indica*), le beurre d'Ucuuba (*Viola sebifera*), le beurre de Tucuma, le beurre de Painya (Kpangnan) (*Pentadesma butyracea*), le beurre de café (*Coffea arabica*), le beurre d'abricot (*Prunus Armeniaca*), le beurre de Macadamia (*Macadamia Ternifolia*), le beurre de pépin de raisin (*Vitis vinifera*), le beurre d'avocat (*Persea gratissima*), le beurre d'olives (*Olea europaea*), le beurre d'amande douce (*Prunus amygdalus dulcis*) et le beurre de cacao, le beurre de tournesol.

- [0221] Le beurre de karité constitue un exemple de beurre préféré.
- [0222] De manière connue, le beurre de karité est extrait des fruits (aussi appelés « amandes » ou « noix ») de l'arbre *Butyrospermum Parkii*. Chaque fruit contient entre 45 et 55% de matière grasse que l'on extrait et que l'on raffine généralement.
- [0223] De préférence, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras non siliconés notamment choisis parmi les beurres, les huiles végétales, les esters gras liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, ils sont choisis parmi le beurre de karité, les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de ricin, d'avocat, le myristate d'isopropyle, le coco caprylate/caprates, et leurs mélanges.
- [0224] De préférence, la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras non siliconés liquides, préférentiellement choisis parmi les huiles végétales, les esters gras liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, et leurs mélanges.
- [0225] Lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, la teneur totale du ou des corps gras non siliconés va de préférence de 0,1 à 30% en poids, préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, plus préférentiellement de 1 à 15% en poids, mieux de 2 à 10%, mieux de 3 à 9% en poids, encore mieux de 2 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0226] Lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, la teneur totale du ou des corps gras non siliconés liquides va de préférence de 0,1 à 30% en poids, préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, plus préférentiellement de 1 à 15% en poids, mieux de 2 à 10% en poids, encore mieux de 3 à 9%, voire de 3 à 6% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0227] *Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s)*
La composition solide selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.
- [0228] En particulier, le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, de préférence non siliconés, utilisés dans la composition solide selon la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éventuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate.
- [0229] On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)sulfobétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)-amidoalkyl(C₁-C₆)sulfobétaines, et leurs mélanges.
- [0230] Parmi les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, éventuellement

quaternisées utilisables, tels que définis ci-dessus, on peut également citer les composés de structures respectives (III) et (IV) suivantes :

[0231] $R_a\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{R}_b)(\text{R}_c)\text{-CH}_2\text{COO}^-$, M^+ , X^- (III)

formule (III), dans laquelle :

- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} à C_{30} dérivé d'un acide $R_a\text{COOH}$, de préférence présent dans l'huile de coprah hydrolysée, de préférence R_a représente un groupe heptyle, nonyle ou undécyle ;

- R_b représente un groupe bêta-hydroxyéthyle ;

- R_c représente un groupe carboxyméthyle ;

- M^+ représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin, alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ; et

- X^- représente un contre ion anionique organique ou inorganique, tel que celui choisi parmi les halogénures, acétates, phosphates, nitrates, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfates, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)- ou alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors M^+ et X^- sont absents ;

[0232] $R_a'\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{B})(\text{B}')$ (IV)

formule (IV), dans laquelle :

- B représente le groupe $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$;

- B' représente le groupe $\text{-(CH}_2)_z\text{Y}'$, avec $z = 1$ ou 2 ;

- X' représente le groupe $\text{-CH}_2\text{COOH}$, $\text{-CH}_2\text{-COOZ}'$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOZ}'$, ou un atome d'hydrogène ;

- Y' représente le groupe -COOH , $\text{-COOZ}'$, $\text{-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ ou le groupe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{-Z}'$;

- Z' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;

- R_a' représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} à C_{30} d'un acide $R_a'\text{-COOH}$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, de préférence R_a' un groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

[0233] Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

[0234] A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé par la société RHODIA sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré.

[0235] On peut aussi utiliser des composés de formule (V) :



formule (V), dans laquelle :

- Y'' représente le groupe -COOH , -COOZ'' , $\text{-CH}_2\text{-CH(OH)SO}_3\text{H}$ ou le groupe $\text{CH}_2\text{CH(OH)SO}_3\text{-Z''}$;
- R_d et R_e , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 à C_4 ;
- Z'' représente un contre ion cationique issu d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que le sodium, un ion ammonium ou un ion issu d'une amine organique ;
- R_a'' représente un groupe alkyle ou alcényle en C_{10} à C_{30} d'un acide $R_a''\text{-COOH}$ de préférence présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée ; et
- n et n' , indépendamment l'un de l'autre, désigne un nombre entier allant de 1 à 3.

[0236] Parmi les composés de formule (V) on peut citer le composé classé dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination sodium diéthylaminopropyl cocoaspartamide et commercialisé par la société CHIMEX sous l'appellation CHIMEXANE HB.

[0237] Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

[0238] Parmi les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise avantageusement les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)bétaines, telles que la cocobétaine, les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)amidoalkyl($C_3\text{-}C_8$)bétaines, telles que la cocamidopropylbétaine, les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)amphoacétates, les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)amphodiacétates et leurs mélanges ; et de préférence les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)bétaines, les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)amidoalkyl($C_3\text{-}C_8$)bétaines et leurs mélanges.

[0239] Préférentiellement, le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)bétaines, les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)amidoalkyl($C_3\text{-}C_8$)bétaines et leurs mélanges, et mieux encore parmi les alkyl($C_8\text{-}C_{20}$)amidoalkyl($C_3\text{-}C_8$)bétaines et leurs mélanges.

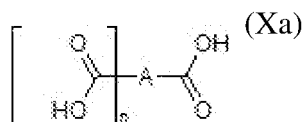
[0240] La composition selon l'invention comprend de préférence un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

[0241] Lorsqu'ils sont présents dans la composition selon l'invention, la teneur totale du ou des tensioactifs amphotères ou zwitterioniques va de préférence de 0,01 à 10% en poids, plus préférentiellement de 0,05 à 5% en poids, et mieux encore de 0,1 à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0242] *Acide(s) carboxylique(s)*

La composition solide selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs acides carboxyliques en C_{1-6} .

[0243] Le ou les acides carboxyliques en C_{1-6} répondent de préférence à la formule (Xa) suivante :



dans laquelle :

A représente un groupe monovalent quand n vaut 0, ou polyvalent quand n est supérieur ou égal 1; A représente un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé, cyclique ou non-cyclique, aromatique ou non-aromatique, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et/ou substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy et/ou amino; de préférence A représente un groupe monovalent alkyle en C₁-C₆ ou phényle, ou un groupe polyvalent alkylène en C₁-C₆ ou phénylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy; n représente un nombre entier allant de 0 à 10, de préférence de 0 à 5, mieux de 0 à 2.

[0244] Plus particulièrement, l'acide ou les acides carboxyliques de formule (Xa) sont choisis parmi les α-hydroxyacides, dans laquelle A représente ou un groupe phényle, ou un groupe alkylène en C₁-C₆, en particulier en C₂-C₄, substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ; de préférence par un groupe OH ; et n va de 0 à 2.

[0245] Plus particulièrement, l'acide ou les acides carboxyliques en C₁₋₆ est ou sont choisis parmi ceux de formule (Xa) dans laquelle:

n=0 et A représente un groupe alkyle en C₁-C₆, en particulier en C₂-C₄, ou un groupe alkyle en C₁-C₆, en particulier en C₂-C₄, substitué par un groupe OH; ou

n=0 et A représente un groupe phényle, ou un groupe phényle substitué par un groupe OH; ou

n = 1 ou 2, et A représente un groupe alkyle en C₁-C₆, en particulier en C₂-C₄, di- ou trivalent, ou un groupe alkyle en C₁-C₆, en particulier en C₂-C₄, di- ou trivalent substitué par un groupe OH.

[0246] Encore plus préférentiellement, l'acide ou les acides carboxyliques en C₁₋₆ est ou sont choisis parmi l'acide salicylique, l'acide citrique, l'acide glutarique et l'acide lactique, et mieux il est l'acide citrique.

[0247] De préférence la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs acides carboxyliques en C₁₋₆.

[0248] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide selon l'invention, la teneur totale du ou des acides carboxyliques en C₁-C₆ est de préférence supérieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement va de 10 à 30 % en poids, mieux de 11 à 25% en poids, et mieux encore de 12 à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0249] *Agent(s) antimottant(s)*

La composition solide selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre un

ou plusieurs agents antimottants.

[0250] Par « agent antimottant », on entend au sens de la présente invention un lubrifiant jouant le rôle d'agent anti-mottage.

[0251] Le ou les lubrifiants utilisables sont différents des polymères cationiques définis ci-avant.

[0252] Parmi les lubrifiants utilisables dans la composition solide de l'invention, on peut notamment citer la silice, en particulier la silice colloïdale anhydre, la séricite, les poudres de polyamide (Nylon®), de poly-p-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), les copolymères d'acrylate et de diméthicone, l'acide stéarique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, tels que par exemple les stéarates de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc et le myristate de magnésium, les carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que par exemple les carbonates de magnésium, sodium, et calcium, les acides gras tels que l'acide stéarique, les celluloses notamment cristallines, et leurs mélanges.

[0253] Selon un mode de réalisation, le ou les agents antimottants sont avantageusement choisis parmi les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, et leurs mélanges, mieux encore parmi le stéarate de zinc, le stéarate de magnésium, le stéarate de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le lubrifiant est le stéarate de magnésium.

[0254] Selon un autre mode de réalisation, le ou les agents antimottants sont avantageusement choisis parmi les carbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et leurs mélanges, de préférence parmi le carbonate de magnésium, le carbonate de sodium, le carbonate de calcium et leurs mélanges ; et plus préférentiellement le carbonate de magnésium.

[0255] De préférence la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs agents antimottants

[0256] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide selon l'invention, la teneur totale du ou des agents antimottants va de préférence de 0,1 à 25% en poids, plus préférentiellement de 1 à 15% en poids, et mieux de 5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0257] La composition solide selon l'invention peut comprendre en outre de l'eau.

[0258] De préférence la teneur en eau est inférieure ou égale à 20% en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 15% en poids, mieux inférieure ou égale à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0259] De préférence, la teneur en eau va de 0,1 à 20% en poids, plus préférentiellement

de 1 à 15% en poids, et mieux de 2 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [0260] La composition solide selon l'invention peut comprendre en outre du chlorure de sodium. Sa teneur peut aller de 0,01 à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 3% en poids, et mieux de 0,2 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0261] La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique, notamment de soin, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition solide telle que définie ci-avant ; la composition solide étant appliquée directement sur lesdites fibres kératiniques ou après avoir été préalablement humidifiée avec de l'eau.
- [0262] La composition solide selon l'invention peut être appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides, et de préférence sur des fibres kératiniques humides.
- [0263] La composition solide, ainsi appliquée, peut éventuellement être rincée ou non, après un éventuel temps de pose pouvant aller de 1 à 15 minutes, de préférence de 2 à 10 minutes.
- [0264] De préférence, la composition solide est rincée après application.
- [0265] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la composition solide est appliquée directement sur les fibres kératiniques, c'est-à-dire sans être préalablement humidifiée et/ou délitée dans l'eau.
- [0266] Lorsque selon ce premier mode réalisation, la composition solide de l'invention est appliquée directement (c'est-à-dire sans humidification préalable, ni délitement) sur les fibres kératiniques sèches, on peut éventuellement ajouter de l'eau sur lesdites fibres pour ensuite frotter/masser afin de solubiliser ladite composition et former une composition liquide. La composition liquide ainsi obtenue peut ensuite être rincée après un éventuel temps de pose.
- [0267] A l'inverse, on peut également appliquer la composition solide de l'invention directement (c'est-à-dire sans humidification préalable, ni délitement) sur les fibres kératiniques humides, puis masser/frotter pour déliter les particules et obtenir une composition liquide. La composition liquide ainsi obtenue peut ensuite être rincée après un éventuel temps de pose.
- [0268] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition solide est préalablement humidifiée et/ou délitée dans l'eau avant d'être appliquée sur les fibres kératiniques. Selon ce mode de réalisation, une petite quantité (allant de préférence de 1 à 3 g) de composition solide est avantageusement prélevée et solubilisée avec de l'eau, par exemple dans la main, de manière à former une composition liquide. La composition liquide ainsi obtenue peut alors être appliquée sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, avant d'être éventuellement rincée avec de l'eau après un éventuel temps de

pose.

- [0269] La présente invention porte en outre sur l'utilisation d'une composition solide telle que définie ci-avant pour le traitement cosmétique, de préférence le soin, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0270] La présente invention porte également sur un article de conditionnement, de préférence cosmétique, comprenant :
- une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe comprenant un ou plusieurs composés hydrosolubles et/ou liposolubles,
 - une composition solide telle que définie ci-avant ;
- étant entendu que la composition solide se trouve dans une des cavités définies par l'enveloppe.
- [0271] Par « article de conditionnement cosmétique », on entend un article approprié pour une utilisation cosmétique ; en particulier pour une utilisation de l'article de conditionnement sur les fibres kératiniques, notamment les cheveux et/ou sur le cuir chevelu. En particulier, l'article de conditionnement permet de conditionner les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0272] De préférence, l'article de conditionnement selon l'invention est hydrosoluble ou liposoluble à une température inférieure ou égale à 35°C.
- [0273] De préférence, l'enveloppe de l'article de conditionnement selon l'invention est hydrosoluble à une température inférieure ou égale à 35 °C.
- [0274] Par « hydrosoluble », on entend soluble dans l'eau, en particulier à raison d'au moins 10 grammes par litre d'eau, de préférence au moins 20 g/l, mieux au moins 50 g/l, à une température inférieure ou égale à 35°C. Ainsi, lorsque l'on ajoute de l'eau ayant de préférence une température inférieure ou égale à 35°C sur l'article de conditionnement, l'enveloppe va se dissoudre et libérer la composition solide présente dans l'une des cavités de l'enveloppe.
- [0275] Par « liposoluble », on entend soluble dans un corps gras liquide tel que défini ci-après, en particulier à raison d'au moins 10 grammes par litre de corps gras liquide en particulier dans une huile végétale ou minérale telle que l'huile de vaseline, de préférence au moins 20 g/l dans un corps gras liquide, mieux au moins 50 g/l dans un corps gras, à une température inférieure ou égale à 35°C.
- [0276] On entend par « température inférieure ou égale à 35°C », une température ne dépassant pas 35°C mais supérieure ou égale à 0°C, par exemple allant de plus de 1 à 35°C, de préférence de 5 à 30°C, plus préférentiellement de 10 à 30°C, et mieux encore de 15 à 25°C. Il est entendu que toutes les températures sont données à pression atmosphérique (1 atm).
- [0277] L'article de conditionnement peut comprendre une ou plusieurs cavités dont au moins une contient la composition solide telle que définie précédemment. De

préférence, l'article de conditionnement ne comprend qu'une seule cavité dans laquelle est contenue la composition solide.

- [0278] L'enveloppe de l'article de conditionnement comprend un ou plusieurs composés hydrosolubles et/ou liposolubles, de préférence un ou plusieurs composés hydrosolubles choisis avantageusement parmi les polymères hydrosolubles et leurs mélanges.
- [0279] Le ou les polymères hydrosolubles utilisables selon la présente invention contiennent dans leurs squelettes des motifs hydrosolubles. Les motifs hydrosolubles sont obtenus à partir d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles.
- [0280] Par « monomère hydrosoluble », on entend un monomère dont la solubilité dans l'eau est supérieure ou égale à 1%, de préférence supérieure ou égale à 5% à 25°C et à pression atmosphérique (760 mm Hg).
- [0281] Le ou lesdits polymères hydrosolubles susceptibles de former l'enveloppe sont avantageusement obtenus à partir de monomères hydrosolubles comportant au moins une double liaison. Ces derniers peuvent être choisis parmi des monomères cationiques, anioniques, non-ioniques et leurs mélanges.
- [0282] Comme monomères hydrosolubles susceptibles d'être employés comme précurseurs des motifs hydrosolubles, seuls ou en mélange, on peut citer à titre d'exemples, les monomères suivants qui peuvent être sous forme libre ou salifié :
- l'acide (méth)acrylique,
 - l'acide styrène sulfonique,
 - l'acide vinylsulfonique et l'acide (méth)allylsulfonique,
 - l'acide vinyl phosphonique,
 - la N-vinylacétamide et la N-méthyl N-vinylacétamide,
 - la N-vinylformamide et la N-méthyl N-vinylformamide,
 - les N-vinylactames comportant un groupe alkyl cyclique ayant de 4 à 9 atomes de carbone, tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-butyrolactame et la N-vinylcaprolactame,
 - l'anhydride maléique,
 - l'acide itaconique,
 - l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$,
 - l'acétate de vinyle de formule $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$,
 - les vinyléthers de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - les halogénures (chlorure) de diméthylallyl ammonium,
 - le méthacrylate de diméthylaminoéthyl quaternisé (MADAME),
 - les halogénures (chlorure) de (méth)acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC et MAPTAC),
 - les halogénures (chlorure) de méthylvinylimidazolium,
 - la 2-vinylpyridine et la 4-vinylpyridine,

- l'acrylonitrile,
- le (méth)acrylate de glycidyle,
- les halogénures (chlorure) de vinyle et le chlorure de vinylidène,
- les monomères vinyliques de formule suivante : $H_2C=C(R)-C(O)-X$, dans laquelle :
 - R est choisi parmi H, (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle, éthyle et propyle, et
 - X est choisi parmi :
 - les alcoxy de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique (-SO₃⁻), sulfate (SO₄⁻), phosphate (-PO₄H₂); hydroxy (-OH); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (NHR₆), tertiaire (-NR₆R₇) ou quaternaire (-N⁺R₆R₇R₈) avec R₆, R₇ et R₈ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R₆ + R₇ + R₈ ne dépasse pas 6 ;
 - les groupements -NH₂, -NHR' et -NR'R'' dans lesquels R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R' + R'' ne dépasse pas 6, lesdits R' et R'' étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH); sulfonique (-SO₃⁻); sulfate (SO₄⁻); phosphate (-PO₄H₂); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (-NHR₆), tertiaire (NR₆R₇) et/ou quaternaire (-N⁺R₆R₇R₈) avec R₆, R₇ et R₈ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R'' + R₆ + R₇ + R₈ ne dépasse pas 6. Comme composés répondant à cette formule, on peut citer par exemple la N,N-diméthylacrylamide, et la N,N-diéthylacrylamide ; et
 - et leurs mélanges.

- [0283] A titre de monomères anioniques, on peut notamment citer l'acide (méth)acrylique, l'acide acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, l'acide itaconique et leurs sels d'un métal alcalin, d'alcalinoterreux ou d'ammonium ou ceux issus d'une amine organique telle que l'alcanolamine.
- [0284] A titre de monomères non-ioniques, on peut notamment citer le (méth)acrylamide, le N-vinylformamide, le N-vinylacétoamide et le (méth)acrylate d'hydroxypropyle, l'alcool vinylique de formule $CH_2=CHOH$, et l'acétate de vinyle de formule $CH_2=CHOC(O)CH_3$.
- [0285] Les monomères cationiques sont, de préférence, choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire dérivés d'une diallylamine, et ceux répondant à la formule suivante:
- $$H_2C=C(R_1)-D-N^+R_2R_3R_4, X^-$$

dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle,
- R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₄ linéaire ou ramifié,
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₄ linéaire ou ramifié ou un groupe aryle,
- D représente le motif divalent suivant: -(Y)_n-(A)- dans lequel :
 - Y représente une fonction amide, un ester (O-C(O) ou C(O)-O), un uréthane ou une urée,
 - A représente un groupement alkylène en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, pouvant être substitué ou interrompu par un groupement aromatique ou hétéroaromatique divalent. Les groupements alkylènes peuvent être interrompus par un atome d'oxygène, un atome d'azote, un atome de soufre ou un atome de phosphore ; l'alkylène pouvant être interrompu par une fonction cétone, un amide, un ester (O-C(O) ou C(O)-O), un uréthane, ou une urée,
 - n est un nombre entier variant de 0 à 1,
- X⁻ représente un contre ion anionique, comme par exemple un chlorure ou un sulfate.

[0286] A titre d'exemples de monomères cationiques hydrosolubles, on peut notamment citer les composés suivants ainsi que leur sels: (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, (méth)acrylate de (méth)acryloyl-oxyéthyltriméthylammonium, (méth)acrylate de (méth)acryloyloxyéthyl-diméthylbenzyl-ammonium, (méth)acrylate de N-[diméthylaminopropyl](méth)-acrylamide, (méth)acrylate de (méth)acryl-amidopropyltriméthylammonium, (méth)acrylate de (méth)acrylamido-propyldiméthylbenzylammonium, (méth)acrylate de diméthylaminohydroxypropyle, (méth)acrylate de (méth)acryloyloxyhydroxypropyl-triméthylammonium, (méth)acrylate de (méth)acryloyloxyhydroxypropyl-diméthylbenzylammonium et (méth)acrylate de diméthyldiallylammonium.

[0287] Parmi les polymères hydrosolubles utilisables selon la présente invention, on peut également citer les polyhydroxyalcanoates (PHA), les poly(hydroxybutyrate)(PHB), les poly(hydroxyvalérate) (PHV), et leurs mélanges.

[0288] De préférence, les polymères hydrosolubles sont polymérisés à partir d'un ou plusieurs monomères choisis parmi l'alcool vinylique de formule CH₂=CHOH, l'acétate de vinyle de formule CH₂=CHOC(O)CH₃ et leurs mélanges.

[0289] Les polymères hydrosolubles susceptibles de former l'enveloppe de l'article de conditionnement peuvent également être choisis parmi les polymères hydrosolubles issus de produits naturels, tels que les polysaccharides, i.e. des polymères à motifs sucres. Ces polymères hydrosolubles sont différents du ou des polysaccharides ca-

tioniques pouvant être présents dans la composition solide.

- [0290] Par « *motif sucre* », on entend un motif issu d'un carbohydrate de formule $C_n(H_2O)_{n-1}$ ou $(CH_2O)_n$ pouvant être éventuellement modifié par substitution et/ou par oxydation et/ou par déshydratation. Les motifs sucres susceptibles d'entrer dans la composition des polymères de l'invention sont de préférence issus des sucres suivants : glucose, galactose, arabinose, rhamnose, mannose, xylose, fucose, fructose, anhydrogalactose, acide galacturonique, acide glucuronique, acide mannuronique, galactose sulfate, anhydrogalactose sulfate.
- [0291] Les polymères à motif(s) sucre(s) selon l'invention peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Ils peuvent être non ioniques, anioniques, amphotères ou cationiques. Les unités de base des polymères à motif sucre de l'invention peuvent être des mono- ou disaccharides.
- [0292] On peut notamment citer comme polymères susceptibles d'être employés, les gommes natives suivantes, ainsi que leurs dérivés :
- a) les exsudats d'arbres ou d'arbustes dont :
 - la gomme arabique (polymère ramifié de galactose, d'arabinose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme ghatti (polymère issu d'arabinose, de galactose, de mannose, de xylose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme karaya (polymère issu d'acide galacturonique, de galactose, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
 - la gomme tragacanthé (ou adragante) (polymère d'acide galacturonique, de galactose, de fucose, de xylose et d'arabinose) ;
 - b) les gommes issues d'algues dont :
 - l'agar (polymère issu de galactose et d'anhydrogalactose) ;
 - les alginates (polymères d'acide mannuronique et d'acide glucuronique) ;
 - les carraghénanes et les furcelleranes (polymères de galactose sulfate et d'anhydrogalactose sulfate) ;
 - c) les gommes issues de semences ou tubercules dont :
 - la gomme de guar (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de caroube (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de fenugrec (polymère de mannose et de galactose) ;
 - la gomme de tamarin (polymère de galactose, de xylose et de glucose) ;
 - la gomme de konjac (polymère de glucose et mannose) dont le principal constituant est le glucomannane est un polysaccharide de poids moléculaire élevé ($500\ 000 < M_{\text{glucomannane}} < 2\ 000\ 000$) composé d'unités de D-mannose et de D-glucose avec une ramification toutes les 50 ou 60 unités environ ;
 - d) les gommes microbiennes dont :

- la gomme de xanthane (polymère de glucose, de mannose acétate, de mannose/acide pyruvique et d'acide glucuronique) ;
- la gomme de gellane (polymère de glucose partiellement acylé, de rhamnose et d'acide glucuronique) ;
- la gomme de scléroglycane (polymère du glucose) ;
- la gomme de biosaccharides (polymère d'acide galacturonique, de fucose et de D-galactose),
- e) les extraits de plantes dont :
 - la cellulose (polymère du glucose) ;
 - l'amidon (polymère du glucose) naturel ou modifié (aluminium starch octenylsuccinate, hydroxypropyl starch phosphates) ;
 - l'inuline (polymère de fructose et de glucose).

- [0293] Ces polymères peuvent être modifiés par voie physique ou chimique. A titre de traitement physique, on peut citer notamment la température. A titre de traitements chimiques, on peut citer les réactions d'estérification, d'éthérification, d'amidification, d'oxydation. Ces traitements permettent de conduire à des polymères qui peuvent être non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères.
- [0294] De préférence, ces traitements chimiques ou physiques sont appliqués sur les gommes de guar, les gommes de caroube, les amidons et les celluloses.
- [0295] Les gommes de guar non ioniques utilisables selon l'invention peuvent être modifiées par des groupements hydroxylalkyle en C₁ à C₆. Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.
- [0296] Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants tels que par exemple des oxydes de propylène avec la gomme de guar, de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.
- [0297] Le taux d'hydroxyalkylation varie de préférence de 0,4 à 1,2 et correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommé par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar.
- [0298] De telles gommes de guar non ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120 par la société RHODIA CHIMIE.
- [0299] Les gommes de guar modifiées par des groupements cationiques plus particulièrement utilisables selon l'invention sont des gommes de guar comportant des groupements cationiques trialkylammonium. De préférence, 2 à 30% en nombre des fonctions hydroxyle de ces gommes de guar portent des groupements cationiques trial-

kyammonium. Encore plus préférentiellement, 5 à 20% du nombre des fonctions hydroxyle de ces gommes de guar sont branchés par des groupements cationiques trialkylammonium. Parmi ces groupements trialkylammonium, on peut tout particulièrement citer les groupements triméthylammonium et triéthylammonium. Encore plus préférentiellement, ces groupements représentent de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la gomme de guar modifiée.

- [0300] Selon l'invention, on peut utiliser des gommes de guar modifiée par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.
- [0301] Ces gommes de guar modifiées par des groupements cationiques sont des produits déjà connus en eux-mêmes et sont par exemple décrits dans les brevets US 3 589 578 et US 4 013 130. De tels produits sont par ailleurs vendus notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 par la société RHODIA CHIMIE.
- [0302] Comme gomme de caroube modifiée, on peut utiliser la gomme de caroube cationique contenant des groupements hydroxypropyltrimmonium telle que le Catinal CLB 200 proposé par la société TOHO.
- [0303] Les molécules d'amidons pouvant être utilisées dans l'enveloppe de l'article de conditionnement selon la présente invention sont les mêmes que celle décrites ci-dessus pour la composition solide.
- [0304] De préférence, on utilisera particulièrement les amidons de formules (VIIa) ou (VIIIa); et préférentiellement les amidons modifiés par de l'acide 2-chloroéthylaminodipropionique, c'est-à-dire les amidons de formule (VIIa) ou (VIIIa) dans lesquelles R, R', R" et M représentent un atome d'hydrogène et n est égal à 2. De préférence, l'amidon amphotère est un chloroéthylamido dipropionate d'amidon.
- [0305] Les celluloses et dérivés de celluloses peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques.
- [0306] Parmi ces dérivés, on distingue les éthers de celluloses, les esters de celluloses et les esters éthers de celluloses.
- [0307] Parmi les esters de celluloses, on peut citer les esters inorganiques de cellulose (nitrates, sulfates ou phosphates de cellulose), les esters organiques de cellulose (monoacétates, triacétates, amidopropionates, acétatebutyrates, acétatepropionates ou acétatetrimellitates de cellulose) et les esters mixtes organique/inorganique de cellulose tels que les acétatebutyratesulfates et les acétatepropionatesulfates de cellulose.
- [0308] Parmi les esters éthers de celluloses, on peut citer les phtalates d'hydroxypropyl méthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.
- [0309] Parmi les éthers de cellulose non ioniques, on peut citer les alkylcelluloses telles que les méthylcelluloses et les éthylcelluloses (par exemple l'Ethocel standard 100 Premium de DOW CHEMICAL); les hydroxyalkylcelluloses telles que les hydroxy-

méthylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses (par exemple Natrosol 250 HHR proposé par AQUALON) et les hydroxypropylcelluloses (par exemple Klucel EF d'AQUALON); les celluloses mixtes hydroxyalkyl-alkylcelluloses telles que les hydroxypropyl-méthylcelluloses (par exemple Methocel E4M de DOW CHEMICAL), les hydroxyéthyl-méthylcelluloses, les hydroxyéthyl-éthylcelluloses (par exemple Bermocoll E 481 FQ d'AKZO NOBEL) et les hydroxybutyl-méthylcelluloses.

- [0310] Parmi les éthers de cellulose anioniques, on peut citer les carboxyalkylcelluloses et leurs sels. Comme exemple, on peut citer les carboxyméthylcelluloses, les carboxyméthylméthylcelluloses (par exemple Blanose 7M de la société AQUALON) et les carboxyméthylhydroxyéthylcelluloses, ainsi que leurs sels de sodium.
- [0311] Parmi les éthers de cellulose cationiques, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses quaternisées réticulées ou non. L'agent quaternisant peut être notamment le chlorure de diallyldiméthylammonium (par exemple Celquat L200 de NATIONAL STARCH). Comme autre éther de cellulose cationique, on peut citer l'hydroxyéthyl cellulose hydroxypropyltriméthylammonium (par exemple Ucare polymer JR 400 d'AMERCHOL).
- [0312] Parmi les polymères associatifs à motif(s) sucre(s), , on peut citer les celluloses ou leurs dérivés, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyls, arylalkyls, alkylaryl ou leurs mélanges où les groupes alkyls sont en C8-C22; les alkylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques telles que les produits NATROSOL PLUS GRADE 330 CS et POLYSURF 67 (alkyle en C₁₆) vendus par la société AQUALON ; les alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées (cationiques) telles que les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18-B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) vendus par la société AMERCHOL, les produits CRODACEL QM , CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) vendus par la société CRODA et le produit SOFTCAT SL 100 vendu par la société AMERCHOL; les nonoxynylhydroxyéthylcelluloses non-ioniques tels que le produit AMERCELL HM-1500 vendu par la société AMERCHOL ; les alkylcelluloses non-ioniques telles que le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL.
- [0313] Comme polymères à motif(s) sucre(s) dérivés de guar associatifs, on peut citer les hydroxypropylguars modifiés par une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (modifié par une chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI ; le produit MIRACARE XC 95-3 (modifié par une chaîne alkyle en C₁₄) et le produit RE 205-146 (modifié par une chaîne alkyle en C₂₀) vendus par RHODIA CHIMIE.
- [0314] Le ou les polymères hydrosolubles à motif(s) sucre(s) utilisables pour former l'enveloppe de l'article de conditionnement sont choisis de préférence parmi les gommes de guar, les gommes de caroube, les gommes de xanthane, les amidons et les

celluloses, dans leur forme modifiée (dérivés) ou non modifiée.

- [0315] De préférence, les ou lesdits polymères à motif(s) sucre(s) sont non ioniques.
- [0316] Les polymères hydrosolubles décrits ci-dessus ont plus particulièrement un poids moléculaire moyen en poids (Mw) supérieur à 1 000 000 et de préférence entre 1 000 000 et 50 000 000. Le poids moléculaire est déterminé par la méthode RSV (Reduced Specific Viscosity) tel que définie dans "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, NY 1953 Chapter VII "Determination of molecular Weight" pp 266-316.
- [0317] Le ou les composés hydrosolubles ou liposolubles susceptibles de former l'enveloppe de l'article de conditionnement selon l'invention peuvent être sous forme de fibres ou en film.
- [0318] Selon un premier mode de réalisation, le ou les composés hydrosolubles ou liposolubles sont sous forme de fibres. Par « fibre » on entend tout objet dont la longueur est supérieure à sa section. En d'autres termes, il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit supérieur et de préférence très supérieur (i.e. au moins 3 fois plus) à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150. La section d'une fibre peut être de toute forme, ronde, dentelée ou cannelée, ou encore en forme de haricot, mais aussi multilobée, en particulier trilobée ou pentalobée, en forme de X, de ruban, carrée, triangulaire, elliptique, ou autre. Les fibres de l'invention peuvent être creuses ou non creuses.
- [0319] Selon ce mode de réalisation, les fibres peuvent être filées, cardées ou torsadées. Avantageusement, les fibres mises en œuvre dans le cadre de la présente invention sont filées. Le diamètre moyen des fibres mises en œuvre selon la présente invention, identique ou différent, est inférieur à 500 µm. Avantageusement un tel diamètre est inférieur à 200 µm, de préférence inférieur à 100 µm, voire inférieure à 50 µm.
- [0320] On peut plus particulièrement citer les fibres hydrosolubles qui incluent les fibres à bases de poly(alcool vinylique) (PVA) les fibres de polysaccharides comme les glucomannanes, les amidons, les celluloses telles que les carboxyméthylcelluloses, les fibres d'acide polyalginiques, les fibres d'acide polylactique, et les fibres polyalkyleneoxyde, ainsi que leurs mélanges. Plus préférentiellement la ou les fibres hydrosolubles utilisées dans l'invention sont choisies parmi les fibres à base de PVA.
- [0321] Les fibres de l'enveloppe sont généralement enchevêtrées. On entend par « enveloppe comprenant des fibres solubles dans l'eau », une enveloppe pouvant être entièrement constituée de fibres solubles dans l'eau pouvant comporter à la fois des fibres solubles dans l'eau et des fibres insolubles dans l'eau à une température inférieure ou égale à 35°C, les fibres solubles devant être en plus grande quantité que les

fibres insolubles. L'enveloppe de fibres doit comporter au moins 60% en poids de fibres solubles, de préférence au moins 70% et mieux au moins 80% en poids par rapport au poids total des fibres. Elle peut ainsi comporter, par exemple, plus de 95% en poids, voire plus de 99% en poids et même 100% en poids de fibres hydrosolubles par rapport au poids total des fibres de l'enveloppe.

- [0322] Quand l'enveloppe contient des fibres insolubles, celles-ci peuvent être en toute matière habituellement utilisée comme fibres insolubles ; ce peut être par exemple des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, de polyamide (Nylon®), d'acide polylactique, de cellulose modifiée (rayonne, viscose, d'acétate de rayonne), de poly-p-phénylène té-réphtalamide notamment de Kevlar®, de polyoléfine et notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de verre, de silice, d'aramide, de carbone notamment sous forme graphite, de Téflon®, de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, de polyéthylène téréphtalate, de fibres formées d'un mélange des composés mentionnés ci-dessus, comme des fibres de polyamide/polyester ou de viscose/polyester.
- [0323] En outre lorsque l'enveloppe contient des fibres, elle peut être tissée ou non tissée.
- [0324] Selon une première variante de l'invention, l'enveloppe peut être tissée. Dans le cadre de la présente invention, un matériau « tissé » résulte d'un assemblage organisé de fibres, en particulier de fibres hydrosolubles polymériques, et plus particulièrement d'un entrecroisement, dans un même plan, desdites fibres, disposées dans le sens de la chaîne et de fibres disposées, perpendiculairement aux fibres de chaîne, dans le sens de la trame. Le liage obtenu entre ces fibres de chaîne et trame se définit par une armure.
- [0325] Un tel matériau tissé résulte d'une opération visant à assembler les fibres de manière organisée telles que le tissage à proprement parler, mais peut également résulter du tricotage.
- [0326] Selon une autre variante de l'invention, l'enveloppe est non tissée.
- [0327] Par « non tissé », on entend au sens de la présente invention un substrat comprenant des fibres, en particulier de fibres hydrosolubles polymériques, dans lequel les fibres individuelles sont disposées de manière désordonnée dans une structure en forme de nappe et qui ne sont ni tissées, ni tricotées. Les fibres du non tissé sont généralement liées entre elles, soit sous l'effet d'une action mécanique (par exemple aiguilletage, jet d'air, jet d'eau), soit sous l'effet d'une action thermique, ou par l'ajout d'un liant.
- [0328] Un tel non tissé est par exemple défini par la norme ISO 9092 comme un voile ou une nappe de fibres orientées directionnellement ou au hasard, liées par friction et/ou cohésion et/ou adhésion, à l'exclusion du papier et des produits obtenus par tissage, tricotage, tufetage ou couture incorporant des fils ou des filaments de liage.
- [0329] Un non-tissé diffère d'un papier par la longueur des fibres utilisées. Dans le papier, les fibres sont plus courtes. Cependant il existe des non-tissés à base de fibre cel-

lulosique qui sont fabriqués par voie humide et ayant des fibres courtes comme dans le papier. La différence entre un non-tissé et un papier est généralement l'absence de liaison hydrogène entre les fibres dans un non-tissé.

- [0330] Très préférentiellement, les fibres mises en œuvre dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi les fibres synthétiques telles que les fibres de PVA. Particulièrement l'enveloppe est non tissée, et préférentiellement en fibres de PVA non tissées.
- [0331] Pour réaliser l'enveloppe non tissée de l'article de conditionnement, on utilise de préférence des fibres de PVA solubles dans l'eau à une température inférieure ou égale à 35°C, comme par exemple les fibres vendues par la société japonaise Kuraray sous la dénomination KURALON K-II, et particulièrement le grade WN2 soluble à partir de 20°C. Ces fibres sont décrites dans le document EP-A-636716 qui enseigne la fabrication de fibres PVA solubles dans l'eau à des températures n'excédant pas 100°C, par filage et étirement du polymère d'alcool polyvinylique à l'état sec ou humide en présence de solvants intervenant dans la solubilisation et la solidification de la fibre. La fibre ainsi obtenue peut conduire à la réalisation de substrats tissés ou non-tissés.
- [0332] On peut également préparer ces fibres à partir d'une solution à filer, par dissolution d'un polymère à base de PVA soluble dans l'eau, dans un premier solvant organique, le filage de la solution dans un second solvant organique pour obtenir des filaments solidifiés et l'étirage humide des filaments dont on enlève le premier solvant puis que l'on sèche et que l'on soumet à un traitement thermique. La section de ces fibres peut être sensiblement circulaire. Ces fibres ont une résistance à la traction d'au moins 2,7 g/dtex (3 g/d). La demande EP-A-0 636 716 décrit de telles fibres hydrosolubles à base de PVA et leur procédé de fabrication. Par exemple, les fibres peuvent aussi être formées par extrusion et déposées sur un convoyeur pour former une nappe de fibres qui est ensuite consolidée par une technique classique de liage de fibres, telle que par exemple l'aiguilletage, le liage à chaud, le calandrage ou le liage par jets d'air chaud (en anglais air through bonding), technique dans laquelle la nappe hydrosoluble passe dans un tunnel où est insufflé de l'air chaud, ou l'hydroliage visant à lier les fibres sous l'action de fins jets d'eau sous très haute pression, lesquels ne peuvent pas être appliqués sur des fibres dont la température de dissolution est trop basse pression.
- [0333] Comme nous l'avons vu précédemment, l'invention n'est pas limitée à l'emploi de PVA, et on peut utiliser aussi des fibres réalisées dans d'autres matériaux hydrosolubles sous réserve que ces matériaux se dissolvent dans de l'eau ayant la température recherchée, par exemple des fibres de polysaccharides commercialisées sous la dénomination LYSORB par la société LYSAC TECHNOLOGIES, INC ou d'autres fibres à base de polymères polysaccharidiques comme les glucomannanes ou l'amidon.
- [0334] L'enveloppe peut comprendre un mélange de différentes fibres solubles dans l'eau à

des températures différentes (jusqu'à 35°C).

- [0335] Les fibres peuvent être composites, et elles peuvent comporter par exemple un cœur et une gaine n'ayant pas la même nature, par exemple formés de différents grades de PVA.
- [0336] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'enveloppe est un non-tissé, comportant des fibres hydrosolubles, seules ou en mélange avec des fibres insolubles comme indiqué plus haut, avec au plus de 40% en poids de fibres insolubles par rapport au poids total des fibres constituant la nappe. De préférence, le non-tissé est constitué essentiellement de fibres hydrosolubles, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de fibres insolubles.
- [0337] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'enveloppe de l'article de conditionnement peut être constituée d'un ou plusieurs films, qui comprennent chacun un ou plusieurs composés hydrosolubles et/ou liposolubles, notamment tels que définis ci-dessus. Lorsque l'enveloppe est constituée de plusieurs films, lesdits films peuvent être assemblés, par exemple collés ensemble, afin de ne former qu'un seul film unitaire.
- [0338] L'épaisseur du film « global » (c'est-à-dire l'épaisseur de l'unique film lorsque l'enveloppe n'en contient qu'un ou du film unitaire lorsque l'enveloppe contient plusieurs films) est avantageusement comprise entre 10 et 1000 microns, de préférence entre 10 et 800 microns, et plus préférentiellement entre 15-500 microns.
- [0339] On entend notamment par film, une couche continue préférentiellement formée d'un ou plusieurs composés hydrosolubles et/ou liposolubles tels que définis ci-dessus, en particulier de polymère(s).
- [0340] Les principales méthodes industrielles de production de films polymériques sont l'extrusion d'un polymère fondu, la coulée d'une solution d'un polymère sur une surface métallique polie (dans certains cas, la solution du polymère est introduite dans une cuve de précipitation), la coulée d'une dispersion du polymère sur une surface polie et calandrage.
- [0341] Les films utilisables selon la présente invention peuvent être choisis parmi les film-film multicouche, film-papier (couchage) et film-revêtement.
- [0342] Lors de l'application par pulvérisation, brossage ou divers procédés industriels, les revêtements de surface subissent ce que l'on appelle la formation d'un film, et notamment d'un film-revêtement. Dans la plupart des procédés de formation de film, un revêtement liquide de viscosité relativement faible est appliqué sur un substrat solide et est durci en un film adhérent solide à base de polymère de haut poids moléculaire possédant les propriétés souhaitées par l'utilisateur.
- [0343] Les films utilisables selon la présente invention sont notamment des films PVA pouvant être fabriqués à partir de toute méthode industrielle de production, telle qu'une méthode de coulée d'une solution polymérique à base de PVA, une méthode

d'extrusion en présence ou non d'eau, une méthode de moulage par extrusion à sec ou une méthode d'orientation biaxiale.

- [0344] L'article de conditionnement, ainsi que l'enveloppe, peuvent avoir toute forme appropriée pour l'utilisation visée, par exemple une forme rectangulaire, ronde ou ovale. De préférence, elle présente une géométrie arrondie, par exemple sous forme de sphère, de disque, ou d'ovale, ou bien carrée ou parallélépipédique de préférence avec des coins arrondis. L'enveloppe a de préférence des dimensions permettant sa préhension entre deux doigts au moins. Ainsi, elle peut avoir par exemple une forme ovoïde d'environ 2 à 10 cm de long et d'environ 0,5 à 4 cm de large, ou une forme de disque circulaire d'environ 2 à 10 cm de diamètre, ou une forme de carré d'environ 2 à 15 cm de côté, ou une forme de rectangle d'une longueur d'environ 2 à 25 cm, étant entendu qu'elle peut avoir toute autre forme et dimension appropriées pour l'utilisation recherchée.
- [0345] De préférence, l'enveloppe peut être de forme ronde avec un diamètre interne allant de 3 à 7 cm, plus préférentiellement de 4 à 5 cm ; auquel peut s'ajouter la dimension des bords (partie scellée) qui peut aller de 1 à 5mm, mieux de 2 à 4mm ; et une hauteur allant de 2 à 7mm, préférentiellement de 3 à 5mm.
- [0346] L'enveloppe peut également être de forme carrée ou rectangulaire avec une longueur allant de préférence de 2 à 6 cm, plus préférentiellement de 3 à 5 cm, et une largeur allant de préférence de 2 à 5 cm, plus préférentiellement 2,5 à 4 cm ; auxquelles peut s'ajouter la dimension des bords (partie scellée) qui peut aller de préférence de 1 à 5mm, et plus préférentiellement de 2 à 4mm.
- [0347] Avantagusement, l'enveloppe présente une épaisseur faible, et peut être constituée de plusieurs couches de différents matériaux. De préférence l'épaisseur de l'enveloppe va de 3 à 99,9% de ses autres dimensions. L'enveloppe est ainsi sensiblement plane, avec des tranches fines.
- [0348] La surface délimitant la ou les cavités présente une étendue avantagusement inférieure à 625 cm², de préférence comprise entre 0,025 cm² et 400 cm², plus préférentiellement entre 1 et 200 cm², mieux entre 2 et 50 cm², et mieux encore entre 4 et 25 cm², afin d'avoir un compactage optimisé de la composition. On a observé que lorsque la surface de l'article est dans les gammes ci-dessus, le compactage de la composition solide en poudre est plus faible et la transformation de la poudre en composition fluide dans les mains se fait plus facilement, sans formation d'agglomérats.
- [0349] De préférence, la hauteur de l'enveloppe est supérieure ou égale à 2 mm, plus préférentiellement va de 2 à 10 mm, et mieux encore de 3 à 7 mm.
- [0350] De préférence, le ou les films mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont choisis parmi les films synthétiques, tels que les films de PVA et/ou de PVOH, ainsi que leurs mélanges.

- [0351] De préférence, l'enveloppe est constituée de plusieurs couches, par exemple, 2 ou 3 couches, de films faits chacun, de préférence, de matériaux différents. Avantageusement, au moins un de ces films est un film comprenant ou constitué de PVA et/ou PVOH.
- [0352] De préférence, le ou les films sont scellés afin de former une ou plusieurs cavités qui comprendront la composition solide de l'invention et l'empêcheront de s'échapper.
- [0353] Avantageusement, l'enveloppe représente de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 2 à 10% en poids, mieux de 4 à 10% en poids, et mieux encore de 4 à 8% en poids, par rapport au poids total de l'article de conditionnement.
- [0354] Avantageusement, la composition solide telle que définie ci-après représente de 80 à 99,5% en poids, de préférence de 85 à 99% en poids, plus préférentiellement de 90 à 98% en poids, mieux encore de 90 à 96% en poids, et mieux encore de 92 à 96% en poids, par rapport au poids total de l'article de conditionnement.
- [0355] Le rapport pondéral entre le poids total de la composition solide de l'invention et le poids total de l'enveloppe va avantageusement de 80/20 à 99/1, de préférence de 85/15 à 98/2, et plus préférentiellement de 90/10 à 97/3.
- [0356] Avantageusement, l'article de conditionnement comprend de 1 à 8g, de préférence de 2 à 6g de composition solide ; et de 0,1 à 1g, de préférence de 0,2 à 0,7g d'enveloppe.
- [0357] La présente invention concerne en outre un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape de mise en œuvre d'un article de conditionnement tel que défini ci-avant, de préférence, ledit procédé de traitement cosmétique comprend les étapes suivantes :
- i) mélanger l'article de conditionnement dans une composition apte à solubiliser, en totalité ou partiellement, l'enveloppe dudit article de conditionnement,
 - ii) appliquer la composition obtenue à l'étape i) sur les fibres kératiniques,
 - iii) éventuellement laisser poser,
 - iv) rincer lesdites fibres kératiniques, et
 - v) éventuellement sécher lesdites fibres kératiniques.
- [0358] Il est entendu que la composition apte à solubiliser l'enveloppe dépend de la nature de l'enveloppe. En d'autres termes, la composition apte à solubiliser l'enveloppe est de l'eau ou une composition aqueuse, lorsque l'article de conditionnement contient majoritairement ou uniquement une enveloppe hydrophile. Et, la composition apte à solubiliser l'enveloppe est une composition anhydre organique ou une composition aqueuse comprenant au moins un corps gras liquide ou au moins un solvant organique différent des corps gras liquides comme les monoalcools inférieurs, par exemple l'éthanol, ou comme les polyols, par exemple le propylène glycol ou la glycérine,

lorsque l'article de conditionnement contient majoritairement ou uniquement une enveloppe lipophile.

- [0359] Ainsi, la composition aqueuse peut être simplement de l'eau. La composition aqueuse peut éventuellement comprendre au moins un solvant polaire. Parmi les solvants polaires utilisables dans cette composition, on peut citer des composés organiques liquides à température ambiante (25°C) et au moins partiellement miscibles à l'eau.
- [0360] A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement les alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou encore des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol.
- [0361] Plus particulièrement, si un ou plusieurs solvants sont présents, leur teneur respective dans la composition aqueuse varie de 0,5 à 20% en poids, et de préférence, de 2 à 10% en poids, par rapport au poids de ladite composition aqueuse.
- [0362] Le ratio de dilution (exprimé en poids) entre un ou plusieurs articles de conditionnement, tel que défini précédemment, et la composition apte à solubiliser le ou les articles de conditionnement est de préférence compris entre 10/90 et 90/10, et plus préférentiellement entre 10/90 et 50/50. Mieux encore, ce ratio de dilution est de 20/80.
- [0363] En particulier, la composition obtenue à l'issue du mélange (étape i) du procédé) peut être appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides. Elle est avantageusement laissée à poser sur les fibres kératiniques pour une durée allant de 1 à 15 minutes, de préférence de 2 à 10 minutes.
- [0364] Puis, les fibres kératiniques sont rincées à l'eau. Elles peuvent éventuellement faire l'objet d'un lavage avec un shampoing, suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.
- [0365] La présente invention porte en outre sur l'utilisation d'un article de conditionnement tel que défini ci-avant pour le traitement cosmétique, plus particulièrement le soin, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0366] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.
- [0367] **Exemples**
- Dans les exemples qui suivent, toutes les quantités sont indiquées, à moins d'une autre indication, en pourcentage massique de matière active (%MA) par rapport au

poids total de la composition.

[0368] Exemple 1

Une composition 1 selon l'invention a été préparée à partir des ingrédients indiqués dans le tableau 1 ci-dessous, dont les teneurs sont indiquées en % en poids de MA par rapport au poids total de la composition :

[0369] [Tableaux1]

	Composition 1
Chlorure de béhéntrimonium	2,4
Amidon de maïs (Zea mays (corn) starch)	43,3
Phosphate de diamidon	10
Acide citrique	14,8
Huile de soja	1
Myristate d'isopropyle	2
Huile de graines de tournesol (Helianthus annuus seed oil)	0,5
Beurre de karité (Butyrospermium Parki Butter)	3
Coco caprylate/caprate	0,5
Cocamidopropyl bétaine	0,2
Chlorure de sodium	0,5
Carbonate de magnésium	7
Alcool isopropylique	0,5
Chlorure d'hydroxypropyl guar hydroxypropyltrimonium	0,8
Eau	7
Glycérine	3
Parfum	3,5

[0370] Les ingrédients en poudre (amidon de maïs, phosphate d'amidon, acide citrique, guar) ont été mélangés sous agitation en cuve. Les ingrédients liquides (sauf le parfum) sont chauffés à 40°C. Ces ingrédients sont ajoutés comme liant à la cuve par sprayage et mélangés. En fin, on ajoute le parfum par sprayage et on mélange. Le tout est ensuite séché dans une étuve à 45 °C pendant 20 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est broyé à l'aide d'un broyeur pour obtenir une poudre. On obtient une formule poudre assez libre (avec un angle de talus de 30°) et une densité de 0.48 et activité en eau 0.628 (après séchage). Taille de particules avant broyage X50%=286µm et après broyage X50%= 216µm.

[0371] Conformément à la présente invention, l'angle de talus représente l'angle caractéristique d'un tas de poudre obtenu en versant mécaniquement la poudre à partir d'un entonnoir et constitue une indication de la coulabilité d'une poudre. A titre d'indication, une poudre colmatante ayant un écoulement difficile présente un angle de talus supérieur à 55°.

[0372] La composition ainsi préparée est conditionnée sous forme de poudre dans un sachet hydrosoluble à base de PVA. L'article de conditionnement ainsi obtenu peut ensuite être employé comme une composition de soin : on le met au creux de la main, on y ajoute de l'eau afin de le solubiliser et de former une crème, puis on applique sur les cheveux, de préférence préalablement humidifiés.

[0373] Exemple 2

Les compositions A (selon l'invention) et B (comparative) ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous (% MA) :

[0374] [Tableaux2]

	Composition A (invention)	Composition B (comparative)
Chlorure de béhentrimonium	3,0	3,0
Amidon de maïs (Zea mays (corn) starch)	qs 100	qs 100
Phosphate de diamidon	10	10
Acide citrique	14,8	14,8
Huile de soja	1	1
Myristate d'isopropyle	2	2
Huile de graines de tournesol (Helianthus annuus seed oil)	0,5	0,5
Huile de beurre de karité	3	3
Coco caprylate/caprates	0,5	0,5
Cocamidopropyl bétaine	0,5	0,5
Chlorure de sodium	0,5	0,5
Carbonate de magnésium	7	7
Chlorure d'hydroxypropyl guar hydroxypropyltrimonium	0,8	-
Glycérine	3	3
Parfum	2,2	2,2
Eau	6,6	6,6

- [0375] Les ingrédients en poudre (amidon de maïs, phosphate de diamidon, acide citrique, guar, chlorure de sodium, carbonate de magnésium) ont été mélangés sous agitation en cuve. Les ingrédients liquides (sauf le parfum) sont chauffés à 40°C. Ces ingrédients sont ajoutés comme liant à la cuve par sprayage et mélangés. En fin, on ajoute le parfum par sprayage et on mélange. Le tout est ensuite séché dans une étuve à 45 °C pendant 20 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est broyé à l'aide d'un broyeur pour obtenir une poudre.
- [0376] On a obtenu une poudre pour la composition A selon l'invention tandis que la composition B comparative formait une pâte.

Revendications

[Revendication 1]

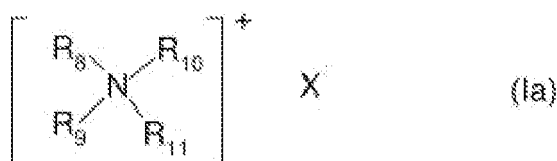
Composition solide comprenant :

- i) un ou plusieurs tensioactifs cationiques,
- ii) un ou plusieurs amidons,
- iii) un ou plusieurs polyols, et
- iv) un ou plusieurs polymères cationiques.

[Revendication 2]

Composition solide selon la revendication 1, caractérisée en ce que le(s) tensioactif(s) cationique(s) i) est ou sont choisis parmi :

les sels d'ammonium quaternaire de formule (Ia) :

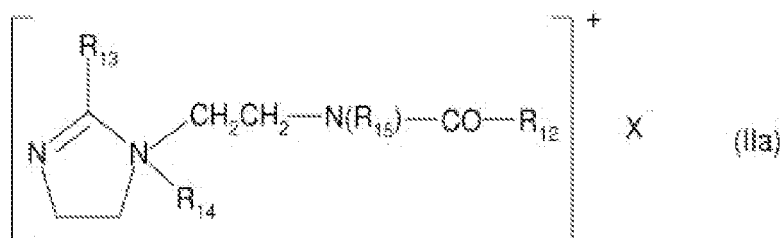


dans laquelle :

les groupes R_8 à R_{11} , identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins l'un des groupes R_8 à R_{11} comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone; les groupes aliphatiques pouvant comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre et les halogènes ; et

X^- est un anion ;

les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline de formule (IIa) :



dans laquelle :

R_{12} représente un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,

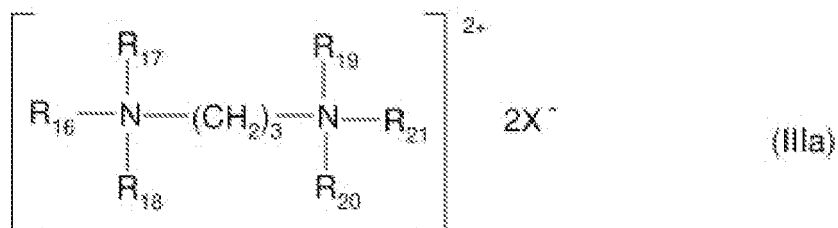
R_{13} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,

R_{14} représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

R_{15} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

X^- est un anion ;

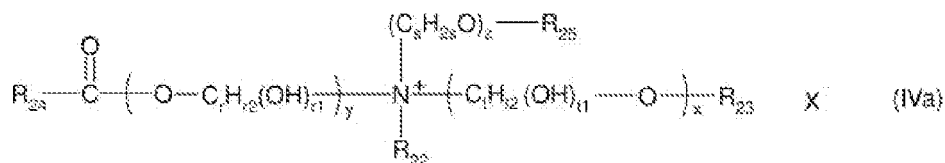
les sels de di- ou de triammonium quaternaire de formule (IIIa) :



dans laquelle :

- R_{16} désigne un groupe alkyle comportant de 16 à 30 atomes de carbone éventuellement hydroxylé et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,
- R_{17} désigne l'hydrogène, un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe $-(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})$, R_{16a} , R_{17a} , R_{18a} , identiques ou différents désignant l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone,
- R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et
- X^- est un anion ;

les sels d'ammonium quaternaire contenant une ou plusieurs fonctions esters de formule (IVa) suivante :



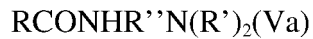
dans laquelle :

- R_{22} est choisi parmi les groupes alkyles en C_1-C_6 et les groupes hydroxyalkyle ou dihydroxyalkyle en C_1-C_6 ,
- R_{23} est choisi parmi le groupe $R_{26}-C(=O)-$; les groupes R_{27} hydrocarbonés en C_1-C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés; et l'atome d'hydrogène,
- R_{25} est choisi parmi le groupe $R_{28}-C(=O)-$; les groupes R_{29} hydrocarbonés en C_1-C_6 , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés; et l'atome d'hydrogène,
- R_{24} , R_{26} et R_{28} , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C_7-C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- r , s et t , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6,
- $r1$ et $t1$, identiques ou différents, valent 0 ou 1,
- y est un entier valant de 1 à 10,
- x et z , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10,
- X^- est un anion,

étant entendu que $r_2 + r_1 = 2r$ et $t_1 + t_2 = 2t$, et que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15,

sous réserve que lorsque $x = 0$ alors R_{23} désigne R_{27} et que lorsque $z = 0$ alors R_{25} désigne R_{29}

les amidoamines comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée en C6-C30, de préférence répondant à la formule (Va) suivante :



dans laquelle :

- R représente un radical hydrocarboné monovalent linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et substitué ou non substitué, ayant de 5 à 29 atomes de carbone, de préférence de 7 à 23 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₅-C₂₉, de préférence en C₇-C₂₃, linéaire ou ramifié, ou un radical alcényle en C₅-C₂₉, de préférence en C₇-C₂₃ linéaire ou ramifié ;
- R'' représente un radical hydrocarboné divalent ayant moins de 6 atomes de carbone, de préférence 2 à 4 atomes de carbone, mieux, 3 atomes de carbone ; et
- R', identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant moins de 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé et substitué ou non substitué, de préférence, un radical méthyle.

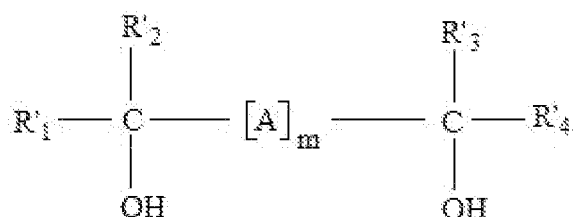
[Revendication 3]

Composition solide selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le ou les tensioactif(s) cationique(s) i) sont choisis parmi les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, l'oléamidopropyl diméthylamine, la béhénamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges ; et plus particulièrement parmi le chlorure ou le méthosulfate de béhényltriméthylammonium, le chlorure ou le méthosulfate de cétyltriméthylammonium, le chlorure ou le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, l'oléamidopropyl diméthylamine, la béhénamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges.

[Revendication 4]

Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des tensioactifs cationiques i) va de 0,01 à 15% en poids, de 0,1 à 10% en poids, préférentiellement de 0,5 à 8% en poids, et mieux de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 5] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les amidons ii) sont choisis parmi les amidons de maïs, les amidons de pomme de terre, les amidons de riz et les amidons modifiés, notamment phosphatés comme des phosphates de diamidon, et leurs mélanges.
- [Revendication 6] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un amidon non modifié comme un amidon de maïs, un amidon de pomme de terre, ou un amidon de riz et au moins un amidon modifié, et plus particulièrement parmi les amidons phosphatés, et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des amidons ii) de 10 à 90% en poids, de préférence de 20 à 85 % en poids, préférentiellement de 30 à 80% en poids, et mieux de 40 à 75% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 8] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polyols iii) sont choisis parmi ceux de formule (XII) suivante :



(XII)

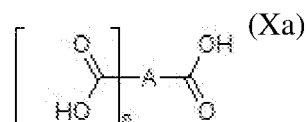
formule (XII) dans laquelle :

- R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄, identiques ou différents, désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₆ ou un radical mono ou polyhydroxyalkylé en C₁ à C₆,
 - A désigne un radical alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié contenant de 1 à 18 atomes de carbone, ce radical comprend de 0 à 9 atomes d'oxygène, mais pas de groupement hydroxyle, et
 - m désigne 0 ou 1,
- de préférence parmi la glycérine, le propylène glycol (propane-1,2-diol), le pinacol (2,3-diméthyl 2,3-butanediol), le 2,3-butanediol, les polyéthylèneglycols, le 1,5-pentanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 1,3-butanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le néopentylglycol (2,2-diméthyl-1,3-propanediol), l'isoprène glycol (3-méthyl-1,3-butanediol), l'hexylèneglycol (2-méthyl-2,4-pentanediol),

le dipropylène glycol, et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi la glycerine ou le propylène glycol ou le dipropylène glycol, plus préférentiellement encore le polyol iii) est la glycerine.

- [Revendication 9] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des polyols iii) va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, et mieux de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 10] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce le ou les polymères cationiques iv) sont choisis parmi les polysaccharides cationiques, les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les mélanges de gommages de galactomannanes cationiques et de cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, mieux encore choisis parmi les mélanges de gommages de guar cationiques et les copolymères de sels de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.
- [Revendication 11] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des polymères cationiques iv) est supérieure ou égale à 0,05% en poids, de préférence va de 0,05 à 5% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 2% en poids, et mieux de 0,2 à 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 12] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs corps gras non siliconés, de préférence choisis parmi les beurres, les huiles végétales, les esters gras liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, et leurs mélanges, mieux parmi le beurre de karité, les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de ricin, d'avocat, le myristate d'isopropyle, le coco caprylate/caprate, et leurs mélanges.
- [Revendication 13] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs tensioactifs amphotères, de préférence choisis parmi les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Composition solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs acides carboxyliques en C₁₋₆ répondant de préférence à la formule (Xa)

suivante :



dans laquelle :

A représente un groupe monovalent quand n vaut 0, ou polyvalent quand n est supérieur ou égal 1; A représente un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé, cyclique ou non-cyclique, aromatique ou non-aromatique, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et/ou substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy et/ou amino; de préférence A représente un groupe monovalent alkyle en C₁-C₆ ou phényle, ou un groupe polyvalent alkylène en C₁-C₆ ou phénylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy;

n représente un nombre entier allant de 0 à 10, de préférence de 0 à 5, mieux de 0 à 2,

plus préférentiellement le ou les acides carboxyliques en C₁₋₆ sont choisis parmi l'acide salicylique, l'acide citrique, l'acide glutarique et l'acide lactique, et leurs mélanges.

- [Revendication 15] Procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition solide telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes ; la composition solide étant appliquée directement sur lesdites fibres kératiniques ou après avoir été préalablement humidifiée avec de l'eau.
- [Revendication 16] Article de conditionnement comprenant :
- une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe comprenant un ou plusieurs composés hydrosolubles et/ou liposolubles ;
 - une composition solide telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14 ;
- étant entendu que la composition solide se trouve dans une des cavités définies par l'enveloppe.
- [Revendication 17] Procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape de mise en œuvre d'un article de conditionnement tel que défini à la revendication 16, de préférence, ledit procédé de traitement cosmétique comprend les étapes suivantes :

- i) mélanger l'article de conditionnement dans une composition apte à solubiliser, en totalité ou partiellement, l'enveloppe dudit article de conditionnement,
- ii) appliquer la composition obtenue à l'étape i) sur les fibres kératiniques,
- iii) éventuellement laisser pauser,
- iv) rincer lesdites fibres kératiniques, et
- v) éventuellement sécher lesdites fibres kératiniques.

[Revendication 18] Utilisation d'une composition solide telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14 ou d'un article de conditionnement tel que défini à la revendication 16 pour le soin des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 912143
FR 2211156

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2011/168200 A1 (BOURDIN CLAIRE [FR] ET AL) 14 juillet 2011 (2011-07-14) * revendication 1 * * Compositions A et B; exemple 16; tableau 16 * * Compositions A et C; exemple 17; tableau 18 * -----	1-5, 7-11, 15, 18	A61K8/41 A61K8/97 A61K8/34 A61K8/72 A61Q5/00 A61K8/96 A61K8/30 A61K8/92 A61Q5/12
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 28 novembre 2019 (2019-11-28), anonymous: "Wax", XP093038724, Database accession no. 7070875 * le document en entier * -----	1-5, 8-12, 14, 15, 18	
X	US 2022/273528 A1 (SCHEELE SOEREN [DE] ET AL) 1 septembre 2022 (2022-09-01) * alinéa [0143]; exemple * * pages - * -----	1-5, 7-15, 18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2021/007961 A1 (SCHEELE SOEREN [DE] ET AL) 14 janvier 2021 (2021-01-14) * revendications 1, 16, 20 * * Compositions A et B; alinéa [0145]; tableau 1 * * alinéas [0058], [0125] * -----	1-15, 18	A61Q A61K
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 25 mai 2007 (2007-05-25), anonymous: "Soap Bar", XP093038740, Database accession no. 713539 * le document en entier * -----	1, 2, 4, 5, 8-13, 15, 18	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 avril 2023		Diebold, Alain	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 912143
FR 2211156

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes			
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 3 octobre 2022 (2022-10-03), anonymous: "Super Smooth Shampoo Bar", XP093038744, Database accession no. 9866716 * le document en entier * -----	1-5, 8-15,18		
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 20 septembre 2021 (2021-09-20), anonymous: "Naturally Nourishing Shampoo Bar", XP093014408, Database accession no. 9017190 * le document en entier * -----	1-5, 8-15,18		
X	FR 3 117 030 A1 (OREAL [FR]) 10 juin 2022 (2022-06-10) * alinéa [0164] - alinéa [0193] * * alinéa [0219] - alinéa [0230] * * Composition A2; exemple 1; tableau 1 * * Composition A2; exemple 2; tableau 2 * -----	1-18		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	FR 3 117 020 A1 (OREAL [FR]) 10 juin 2022 (2022-06-10) * alinéa [0233] - alinéa [0261] * * Composition A; alinéa [0381]; exemple 1; tableau 1 * -----	1-18		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
19 avril 2023		Diebold, Alain		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire				

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211156 FA 912143**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-04-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2011168200 A1		14-07-2011	EP	2322136 A1		18-05-2011
			ES	2389714 T3		30-10-2012
			FR	2952533 A1		20-05-2011
			US	2011168200 A1		14-07-2011

US 2022273528 A1		01-09-2022	EP	3996656 A1		18-05-2022
			US	2022273528 A1		01-09-2022
			WO	2021004673 A1		14-01-2021
			WO	2021004674 A1		14-01-2021

US 2021007961 A1		14-01-2021	DE	102019210160 A1		14-01-2021
			FR	3098400 A1		15-01-2021
			GB	2587700 A		07-04-2021
			US	2021007961 A1		14-01-2021

FR 3117030 A1		10-06-2022	FR	3117030 A1		10-06-2022
			WO	2022117861 A1		09-06-2022

FR 3117020 A1		10-06-2022	FR	3117020 A1		10-06-2022
			WO	2022117853 A1		09-06-2022
