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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/07684 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : A61K 7/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02266

(22) Date de dépôt international : 12 juillet 2001 (12.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/09611 21 juillet 2000 (21.07.2000) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **DUBIEF, Claude** [FR/FR]; 9, rue Edmond Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR).

(74) Mandataire : **BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE**; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

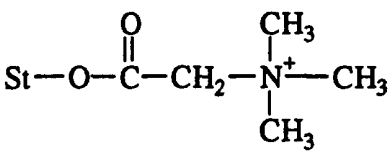
(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A STARCH BETAINATE AND A DETERGENT SURFACTANT

(54) **Titre :** COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN BETAINATE D'AMISON ET UN TENSIOACTIF DETERGENT



(I)

(57) **Abstract:** The invention concerns a cosmetic treatment composition comprising, in a cosmetically acceptable aqueous medium, at least a starch betainate of formula (I), wherein: St represents a polymeric starch structure, and at least a detergent surfactant, the total amount of detergent being higher than 3 wt. % relative to the composition total weight. The invention also concerns a cosmetic treatment method for keratinous matter and use for washing skin and hair.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne une composition de traitement cosmétique comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un bétaïnate d'amidon de formule: dans laquelle St représente une structure polymère de l'amidon, et au moins un tensioactif détergent, la quantité totale de tensioactif(s) détergent(s) étant supérieure à 3% en poids par rapport au poids total de la composition. L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques et une utilisation pour le lavage de la peau et des cheveux.

WO 02/07684 A1

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN BETAINATE D'AMISON ET UN TENSIOACTIF DETERGENT

La présente invention est relative à une composition de traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier de la peau et des cheveux, comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un bétaïnate d'amidon et au moins un tensioactif détergent, à un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques et à une utilisation pour le lavage de la peau ou des cheveux.

Les cheveux sont généralement abîmés et fragilisés par l'action des agents atmosphériques extérieurs tels que la lumière et les intempéries, et par des traitements mécaniques ou chimiques tels que le brossage, le peignage, les décolorations, les permanentes et/ou les teintures. Il en résulte que les cheveux sont souvent difficiles à démêler ou à coiffer et les chevelures, même abondantes, conservent difficilement une coiffure de bon aspect en raison du fait que les cheveux manquent de vigueur et de nervosité.

Ainsi, pour remédier à cela, il est maintenant usuel d'appliquer sur les cheveux des agents de conditionnement qui facilitent le démêlage et le peignage des cheveux humides, assurant un bon maintien de la coiffure et leur communiquant, après séchage, du corps, du gonflant et de l'élasticité. Par exemple, on peut utiliser des amidons cationiques qui facilitent le démêlage des cheveux mouillés, qui en améliorent la douceur et qui leur apportent, une fois séchés, de bonnes propriétés de nervosité, de tenue, de volume sans toucher ni aspect gras.

Cependant, des applications répétées de ces agents de conditionnement entraînent un toucher rêche des cheveux et parfois un manque de brillance.

La demanderesse a découvert de manière surprenante que ces effets non désirés peuvent être évités en utilisant au moins un bétaïnate d'amidon associé à au moins un tensioactif détergent.

Ces bétaïnates d'amidon sont de nouveaux polymères décrits dans la demande de brevet WO 00/15669 de la société Raisio Chemicals OY et dans l'article "Preparation of starch betaïnate : a novel cationic starch derivative". On ne les connaît que dans le domaine de la fabrication du papier et n'ont jamais été utilisés en cosmétique.

Ces nouveaux bétaïnates d'amidon sont préparés à partir de produits naturels et présentent donc une bonne biodégrabilité. Associés à des tensioactifs, ils permettent d'obtenir un démêlage et une douceur améliorés par rapport aux combinaisons d'amidons cationiques et de tensioactifs de l'art antérieur.

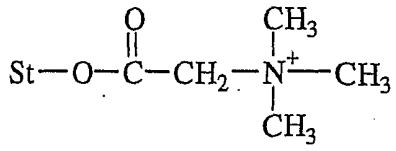
La présente invention a donc pour objet une composition de traitement cosmétique des matières kératiniques, et en particulier de la peau et des cheveux, comprenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un bétaïnate d'amidon et au moins un tensioactif détergent.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques mettant en œuvre la composition selon l'invention.

L'invention a encore pour objet une utilisation de la composition selon l'invention pour le lavage de la peau ou des cheveux.

D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

Selon l'invention, la composition de traitement cosmétique des matières kératiniques comprend dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un bétaïnate d'amidon répondant à la formule suivante :



dans laquelle St représente une structure polymère d'amidon, et au moins un tensioactif détergent, la quantité totale de tensioactif(s) détergent(s) étant supérieure ou égale à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Par milieu aqueux cosmétiquement acceptable, on entend un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les cheveux, les ongles, les cils et sourcils, les lèvres et toute autre zone du corps et du visage, mais aussi d'odeur, d'aspect et de toucher agréables.

Les molécules d'amidon peuvent être issues de toutes les sources végétales d'amidon telles que, notamment le maïs, la pomme de terre, l'avoine, le riz, le tapioca, le sorgho, l'orge ou le blé. L'amidon de pomme de terre est préféré.

Les bétaïnates d'amidon utilisables selon la présente invention, ainsi que leur préparation, sont notamment décrits dans la demande WO 00/15669 et dans l'article "Preparation of starch betaïnate : a novel cationic starch derivative". Ils sont préparés à partir de produits naturels, à savoir un amidon tel que décrit ci-dessus et la bétaïne.

Les bétaïnates d'amidon peuvent être utilisés en une concentration comprise entre 0,01 et 20 % en poids, de préférence entre 0,05 et 10 % en poids, mieux encore entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les tensioactifs détergents peuvent être des tensioactifs anioniques, non-ioniques, amphotères ou un mélange de ces derniers.

A titre de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou en mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, par exemple, de

magnésium, des composés suivants : les sulfates d'alkyle, les alkyléther-sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylaryl-polyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates ; les alkylsulfonates, les phosphates d'alkyle, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les α-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates ; les sulfosuccinates d'alkyle, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les sulfoacétates d'alkyle ; les acylsarcosinates ; et les acylglutamates, les groupes alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle. On peut également utiliser les esters d'alkyle en C_6-C_{24} et d'acides polyglycoside-carboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle, et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle ; les sulfosuccinamates d'alkyle, les iséthionates d'acyle et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les lactylates d'acyle dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.

En outre, on peut encore citer les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl(C_6-C_{24})éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})aryl(C_6-C_{24})éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})amidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques cités ci-dessus, on préfère utiliser selon l'invention les sels de sulfates d'alkyle, d'alkyléther-sulfates et d'alkyléthercarboxylates, et leurs mélanges.

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178). Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C_1-C_{20})phénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant

une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkyl(C_6-C_{24})polyglycosides, les dérivés de N-alkyl(C_6-C_{24})glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C_{10}-C_{14})amines ou les oxydes de N-acyl(C_{10}-C_{14})aminopropylmorpholine ; et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs non-ioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C_6-C_{24})polyglycosides.

Les agents tensioactifs amphotères, convenant dans la présente invention, peuvent être notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone et contenant, au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate ; on peut citer encore les alkyl(C_8-C_{20})bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_6-C_8)-bétaïnes ou les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_6-C_8)sulfobétaïnes ; et leurs mélanges.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination MIRANOL®, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinate et Amphocarboxypropionate de structures respectives (2) et (3) :

$$R_2\text{-}CONHCH_2CH_2\text{-}N^+(R_3)(R_4)(CH_2COO^-) \qquad (2)$$

dans laquelle :

R_2 représente un groupe alkyle dérivé d'un acide R_2-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

R_3 représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et

R_4 représente un groupe carboxyméthyle ;

et

$$R_{2'}\text{-}CONHCH_2CH_2\text{-}N(B)(C) \qquad (3)$$

dans laquelle :

B représente $-CH_2CH_2OX'$,

C représente $-(CH_2)_z-Y'$, avec z = 1 ou 2,

X' représente le groupe $-CH_2CH_2-COOH$ ou un atome d'hydrogène,

Y' représente -COOH ou le groupe $-CH_2-CHOH-SO_3H$,

$R_{2'}$ représente un groupe alkyle d'un acide R_g -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C_{17} et sa forme iso, un groupe en C_{17} insaturé.

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.

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

Parmi les tensioactifs amphotères, on utilise de préférence les alkyl(C_8-C_{20})bétaïnes, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_6-C_8)bétaïnes, les alkylamphodiacétates et leurs mélanges.

Les tensioactifs détergents décrits ci-dessus peuvent être utilisés seuls ou en mélanges et leur quantité totale est supérieure ou égale à 3 % en poids, de préférence comprise entre 3 % et 30 % en

poids, mieux encore entre 3 % à 25 % en poids et au mieux entre 3 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le milieu aqueux cosmétiquement acceptable peut être constitué uniquement par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable tel qu'un alcool inférieur en C_1-C_4, tel que l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol, le n-butanol ; les alkylèneglycols comme le propylèneglycol, les éthers de glycol.

La composition de traitement cosmétique de l'invention peut comprendre en outre au moins un polymère cationique différent du bétaïnate d'amidon ci-dessus.

Par polymère cationique, on entend tout polymère contenant des groupes cationiques et/ou des groupes ionisables en groupes cationiques.

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

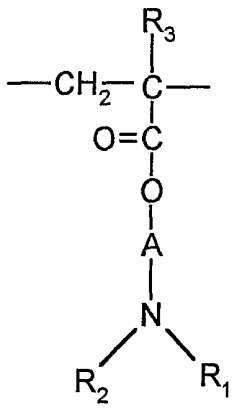
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 5.10^6 environ, et de préférence comprise entre 10^3 et 3.10^6 environ.

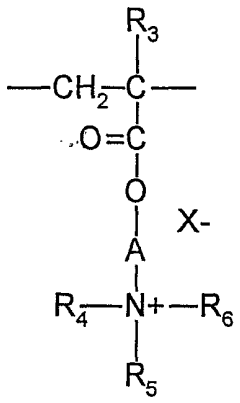
Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

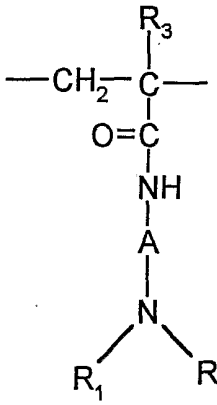
Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, que l'on peut utiliser dans la composition de la présente invention, sont ceux décrits dans les brevets français n^{os} 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

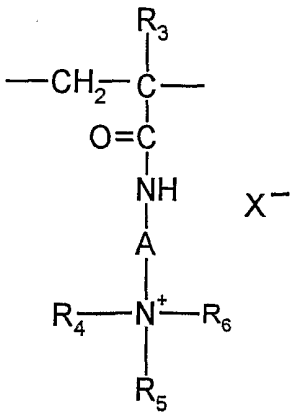
(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



,







dans lesquelles:

R_3, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 ou 3 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R_4, R_5, R_6, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe benzyle, et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure comme le chlorure ou le bromure.

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, diacétone-acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par des groupes alkyle inférieur (C_1-C_4), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou de leurs esters, de vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

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

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle 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 décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINAQUAT® P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium 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/ vinyl-caprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX® VC 713 par la société ISP,

- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl-diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE® CC 10 par ISP, et

- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé, tels que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT® HS 100" par la société ISP.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. 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.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl-celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl-triméthylammonium, de diméthyldiallylammonium.

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.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise, par exemple, des gommes de guar modifiées par un sel, par exemple le chlorure, de 2,3-époxypropyltriméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C 15, JAGUAR® C 17 ou JAGUAR® C162 par la société MEYHALL.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de groupes divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites 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. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2 162 025 et 2 280 361.

(6) 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 épilhalohydrine, 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 alkylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2 252 840 et 2 368 508.

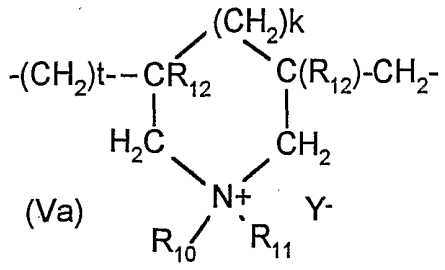
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes-polyamines avec des acides polycarboxyliques, suivie d'une alkylation par des agents bifonctionnels. On peut citer, par exemple, les polymères acide adipique/diakylaminohydroxyalkyldialkylène-triamine dans lesquels le groupe alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence un groupe méthyle, éthyle, propyle, et le groupe alkylène comporte de 1 à 4 atomes de carbone, et désigne de préférence le groupe éthylène. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1 583 363.

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.

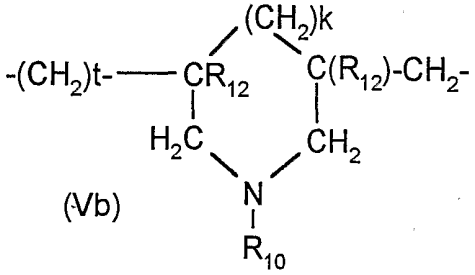
(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène-polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène-polylamine et l'acide dicarboxylique étant 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 entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3 227 615 et 2 961 347.

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.

(9) Les cyclopolymères d'alkyldiallylamine ou de dialkyldiallylammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant, comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant aux formules (Va) ou (Vb) :



(Va)



(Vb)

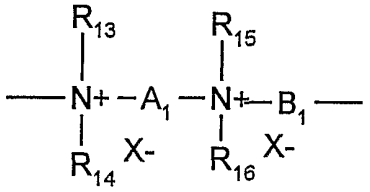
dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R_{12} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ; R_{10} et R_{11},

indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C_1-C_4), ou alors R_{10} et R_{11} peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y^- est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2 080 759 et dans son certificat d'addition 2 190 406.

R_{10} et R_{11}, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination " MERQUAT ® 100" par la société CALGON (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT® 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule (VI) :



(VI)

dans laquelle :

R_{13}, R_{14}, R_{15} et R_{16}, identiques ou différents, représentent des groupes aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des groupes 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 contenant éventuellement un second hétéroatome autre que

l'azote, ou bien R_{13}, R_{14}, R_{15} et R_{16} représentent un groupe alkyle en C_1-C_6, linéaire ou ramifié, substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R_{17}-D ou -CO-NH-R_{17}-D où R_{17} est un groupe alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A_1 et B_1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant 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;

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 groupe alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement :

$$-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$$

dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule -O-Z-O-, où Z désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

$$-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$$

$$-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$$

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 -NH-Y-NH-, où Y désigne un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le groupe divalent -CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2- ;

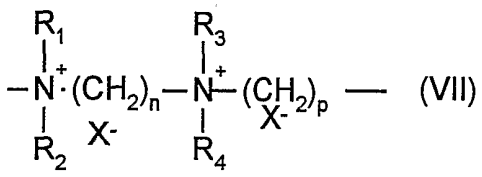
d) un groupement uréylène de formule -NH-CO-NH- .

De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434 et 2 413 907 et les brevets US 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 et 4 027 020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :

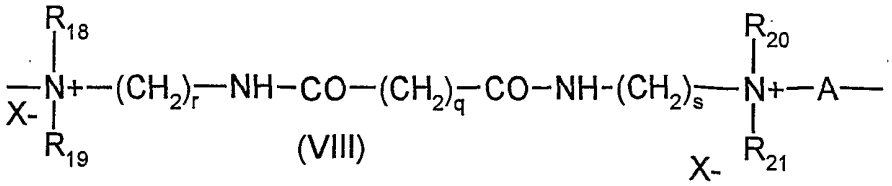


(VII)

dans laquelle R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, désignent un groupe 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.

Un composé de formule (VII) particulièrement préféré est celui pour lequel R_1, R_2, R_3 et R_4 représentent un groupe méthyle et n=3, p=6 et X=Cl, dénommé chlorure d'hexadiméthrine (CTFA).

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de formule (VIII) :



(VIII)

dans laquelle :

R_{18}, R_{19}, R_{20} et R_{21}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe 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,

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

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

On peut citer parmi ceux-ci, par exemple, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

(12) 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.

(13) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencées sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C_1-C_4) trialkyl(C_1-C_4)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homopolymérisation ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène-bisacrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion

contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de SALCARE® SC 92 par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de SALCARE® SC 95 et SALCARE® SC 96 par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination "JR 400" par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, en particulier les homopolymères ou copolymères de chlorure de diméthyldiallyl-ammonium, vendus sous les dénominations MERQUAT® 100, MERQUAT® 550 et MERQUAT® S par la société CALGON, les polysaccharides cationiques tels que les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl-triméthylammonium, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

Parmi les polymères cationiques mentionnés ci-dessus, convenant dans l'invention, on utilise de préférence les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les cyclopolymères cationiques, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, et leurs mélanges.

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre un ou plusieurs polymères amphotères. Parmi ceux-ci, on peut tout particulièrement citer les copolymères acide acrylique/chlorure de dialkyldiallylammonium tels que le MERQUAT® 100 vendu par la société CALGON.

Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent représenter de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,005 % à 5% en poids et plus particulièrement de 0,01 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

Le pH des compositions de l'invention est compris entre 4 et 8, de préférence entre 5 et 7.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des additifs tels que des épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwitteroniques, non ioniques ou cationiques, associatifs ou non, des épaississants non polymériques comme des acides ou des électrolytes, des nacrants, des opacifiants, des solvants organiques, des parfums, des huiles minérales, végétales et/ou synthétiques, des esters d'acides gras, des colorants, des silicones volatiles ou non, organomodifiées ou non, cycliques ou acycliques, ramifiées ou non, des particules minérales ou organiques, des conservateurs, des agents de stabilisation du pH.

L'homme de métier veillera à choisir les éventuels additifs et leur quantité de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des compositions de la présente invention.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent se présenter sous forme de liquides fluides ou épaissis, de gels, de crèmes, de mousses, d'émulsions E/H, H/E ou d'émulsions multiples.

Elles peuvent être utilisées, par exemple, comme shampooings, soins rincés ou non rincés, masques de soin profond, lotions ou crèmes de traitement du cuir chevelu et de la peau, démaquillants.

La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques qui consiste à appliquer sur les matières kératiniques une quantité efficace d'une composition telle que décrite ci-dessus, et à effectuer éventuellement un rinçage après un éventuel temps de pause.

Les exemples suivants illustrent la présente invention et ne doivent être considérés en aucune manière comme limitant l'invention.

Exemple 1

On a préparé un shampoing selon l'invention à partir des ingrédients suivants :

- Lauryléthersulfate de sodium (2,2 moles d'oxyde d'éthylène)		17	g
- Cocoylbétaïne		2,5	g
- Bétaïnate d'amidon de pomme de terre de degré de substitution 0,8		0,05	g
- Eau, parfum, conservateur pH ajusté à 6 (HCl/NaOH)	qsp	100	g

Après rinçage, les cheveux sont doux, lisses et faciles à démêler.

Exemple 2

On a préparé un shampoing selon l'invention à partir des ingrédients suivants :

- Lauryléthersulfate de sodium (2,2 moles d'oxyde d'éthylène)		6	g
- N-cocoylamidoéthyl-N-carboxyméthylglycinate de sodium (Miranol® CLM concentré NP de RHODIA)		3,5	g
- Bétaïnate d'amidon de pomme de terre de degré de substitution 0,8		0,8	g
- Eau, parfum, conservateur pH ajusté à 6 (HCl/NaOH)	qsp	100	g

Après rinçage, les cheveux sont doux, lisses et faciles à démêler.

Exemple 3

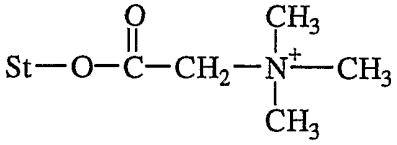
On a préparé un shampoing selon l'invention à partir des ingrédients suivants :

- Lauryléthersulfate de sodium (2,2 moles d'oxyde d'éthylène)	17	g
- Cocoylbétaïne	2,5	g
- Cétostéarylsulfate de sodium	0,75	g
- Mélange d'alcool cétylique et de 1-(hexadécyloxy)-2-octadécanol	2,5	g
- Monoisopropanolamide d'acide de coprah	0,6	g
- Polydiméthylsiloxane (300 000 mm^2/s) (DC200 Fluid 300 000 de DOW CORNING)	2,7	g
- Bétaïnate d'amidon de pomme de terre de degré de substitution 0,8	1	g
- Eau, parfum, conservateur qsp	100	g

Après rinçage, les cheveux sont doux, lisses et faciles à démêler.

REVENDICATIONS

1. Composition de traitement cosmétique des matières kératiniques, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un bétaïnate d'amidon répondant à la formule suivante :



dans laquelle St représente une structure polymère de l'amidon, et au moins un tensioactif détergent, la quantité totale de tensioactif(s) détergent(s) étant supérieure ou égale à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'amidon est choisi parmi les amidons de maïs, de pomme de terre, d'avoine, de riz, de tapioca, de sorgho, d'orge ou de blé.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les tensioactifs détergents sont choisis parmi les tensioactifs anioniques, non-ioniques, amphotères et leurs mélanges.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les sels des composés suivants : les sulfates d'alkyle, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates, les alkylsulfonates, les phosphates d'alkyle, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les α-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates ; les sulfosuccinates d'alkyle, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les sulfo-acétates d'alkyle ; les acylsarcosinates ; et les acylglutamates ; les groupes alkyle ou acyle de ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle ; les esters d'alkyle en C_6-C_{24} et d'acides

polyglycoside-carboxyliques ; les sulfosuccinamates d'alkyle, les iséthionates d'acyle et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle comportant de 12 à 20 atomes de carbone ; les lactylates d'acyle dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone ; les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl(C_6-C_{24})éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})-aryl(C_6-C_{24})éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})amidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels ; et leurs mélanges.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que les tensioactifs anioniques sont choisis parmi les sels de sulfates d'alkyle, d'alkyléthersulfates et d'alkyléthercarboxylates, et leurs mélanges.

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les tensioactifs non-ioniques sont choisis parmi les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C_1-C_{20})phénols ou les acides gras en C_8-C_{18} polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène allant de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol allant de 2 à 30, les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkyl(C_6-C_{24})polyglycosides, les dérivés de N-alkyl(C_6-C_{24})glucamine, les oxydes d'amines ; et leurs mélanges.

7. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les tensioactifs amphotères sont choisis parmi des dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique

hydrosolubilisant tel qu'un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate ; les alkyl(C_8-C_{20})bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_6-C_8)bétaïnes ou les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl (C_6-C_8)sulfobétaïnes ; et leurs mélanges.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité totale de tensioactif(s) détergent(s) est comprise entre 3 % et 30 % en poids.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le bétaïnate d'amidon est présent en une quantité comprise entre 0,01 et 20 % en poids.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le bétaïnate d'amidon est présent en une quantité comprise entre 0,05 et 10 % en poids.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le milieu aqueux cosmétiquement acceptable est constitué uniquement par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le solvant cosmétiquement acceptable est choisi parmi les alcools inférieurs en C_1-C_4, comme l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol, le n-butanol ; et les alkylèneglycols comme le propylèneglycol, les éthers de glycol.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un autre polymère cationique.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les cyclopolymères cationiques, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, et leurs mélanges.

15. Composition selon selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des additifs tels que des épaississants polymériques naturels ou synthétiques, anioniques, amphotères, zwitteroniques, non ioniques ou cationiques,

associatifs ou non, des épaississants non polymériques comme des acides ou des électrolytes, des nacrants, des opacifiants, des solvants organiques, des parfums, des huiles minérales, végétales et/ou synthétiques, des esters d'acides gras, des colorants, des silicones volatiles ou non, organomodifiées ou non, cycliques ou acycliques, ramifiées ou non, des particules minérales ou organiques, des conservateurs, des agents de stabilisation du pH.

16. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, caractérisé en ce que l'on applique sur les matières kératiniques une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, et que l'on effectue éventuellement un rinçage après un éventuel temps de pause.

17. Utilisation d'une composition de traitement cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour le lavage de la peau ou des cheveux.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No
PCT/FR 01/02266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 689 829 A (NATIONAL STARCH) 3 January 1996 (1996-01-03) claims 1-10; example VI	1
A	EP 0 797 979 A (L'OREAL) 1 October 1997 (1997-10-01) claims 1-10	1
A	US 5 124 446 A (B. GRUENIG ET AL.) 23 June 1992 (1992-06-23) column 10, line 52 - line 64; claims 1-14	1

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

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 November 2001	16/11/2001

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Willekens, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No
PCT/FR 01/02266

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 689829 A	03-01-1996	US 5482704 A	09-01-1996
		CA 2152535 A1	29-12-1995
		DE 69514868 D1	09-03-2000
		DE 69514868 T2	15-06-2000
		EP 0689829 A2	03-01-1996
		JP 2582237 B2	19-02-1997
		JP 8040822 A	13-02-1996
EP 797979 A	01-10-1997	FR 2747036 A1	10-10-1997
		AT 170739 T	15-09-1998
		AU 704016 B2	01-04-1999
		AU 1773697 A	11-12-1997
		BR 9700517 A	03-11-1998
		CA 2201958 A1	05-10-1997
		CN 1172640 A	11-02-1998
		DE 69700024 D1	15-10-1998
		DE 69700024 T2	28-01-1999
		EP 0797979 A1	01-10-1997
		ES 2124638 T3	01-02-1999
		JP 2941227 B2	25-08-1999
		JP 10036234 A	10-02-1998
		KR 236859 B1	01-02-2000
		PL 319290 A1	13-10-1997
		RU 2132674 C1	10-07-1999
US 5124446 A	23-06-1992	DE 3820030 C1	27-07-1989
		FR 2632647 A1	15-12-1989
		GB 2219588 A ,B	13-12-1989
		IT 1231523 B	07-12-1991
		US 5243072 A	07-09-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/02266

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/06

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A61K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 689 829 A (NATIONAL STARCH) 3 janvier 1996 (1996-01-03) revendications 1-10; exemple VI	1
A	EP 0 797 979 A (L'OREAL) 1 octobre 1997 (1997-10-01) revendications 1-10	1
A	US 5 124 446 A (B. GRUENIG ET AL.) 23 juin 1992 (1992-06-23) colonne 10, ligne 52 - ligne 64; revendications 1-14	1

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 novembre 2001	16/11/2001

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/02266

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 689829	A	03-01-1996	US	5482704 A	09-01-1996
			CA	2152535 A1	29-12-1995
			DE	69514868 D1	09-03-2000
			DE	69514868 T2	15-06-2000
			EP	0689829 A2	03-01-1996
			JP	2582237 B2	19-02-1997
			JP	8040822 A	13-02-1996
EP 797979	A	01-10-1997	FR	2747036 A1	10-10-1997
			AT	170739 T	15-09-1998
			AU	704016 B2	01-04-1999
			AU	1773697 A	11-12-1997
			BR	9700517 A	03-11-1998
			CA	2201958 A1	05-10-1997
			CN	1172640 A	11-02-1998
			DE	69700024 D1	15-10-1998
			DE	69700024 T2	28-01-1999
			EP	0797979 A1	01-10-1997
			ES	2124638 T3	01-02-1999
			JP	2941227 B2	25-08-1999
			JP	10036234 A	10-02-1998
			KR	236859 B1	01-02-2000
			PL	319290 A1	13-10-1997
			RU	2132674 C1	10-07-1999
US 5124446	A	23-06-1992	DE	3820030 C1	27-07-1989
			FR	2632647 A1	15-12-1989
			GB	2219588 A ,B	13-12-1989
			IT	1231523 B	07-12-1991
			US	5243072 A	07-09-1993