

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 141 333

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

②① N° d'enregistrement national :

22 11142

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/02** (2022.01), A 61 K 8/73, 8/34, 8/84, 8/49, 8/92, 8/978, 8/891, 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 Article de conditionnement cosmétique comprenant une composition solide comprenant un amidon phosphaté.

⑤⑦ La présente invention se rapporte à un article de conditionnement comprenant une enveloppe multicouche à base de polymères définissant une cavité, et une composition solide comprenant un amidon phosphaté, ladite composition étant contenue dans la cavité définie par l'enveloppe.

L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique, des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre un tel article de conditionnement, ainsi que l'utilisation dudit article de conditionnement pour le soin des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

FR 3 141 333 - A1



Description

Titre de l'invention : Article de conditionnement cosmétique comprenant une composition solide comprenant un amidon phosphaté

- [0001] La présente invention se rapporte à un article de conditionnement comprenant une enveloppe multicouche à base de polymères définissant une cavité, et une composition solide comprenant un amidon phosphaté, ladite composition étant contenue dans la cavité définie par l'enveloppe.
- [0002] L'invention concerne également un procédé de traitement cosmétique, des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre un tel article de conditionnement, ainsi que l'utilisation dudit article de conditionnement pour le soin des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0003] 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.
- [0004] 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.
- [0005] 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.
- [0006] 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.

- [0007] 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.
- [0008] 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.
- [0009] Ainsi, il existe un réel besoin de fournir un article de conditionnement comprenant une composition sous forme solide et présentant un profil environnement amélioré, notamment lié à la réduction de l'utilisation de plastique et à la réduction de la pollution liée au transport.
- [0010] L'article de conditionnement doit également être facilement préhensible, permettre un stockage facile de la composition qu'il contient, et permettre un dosage facile de la composition.
- [0011] L'article de conditionnement et la composition qu'il contient doivent se dissoudre et se déliter facilement.
- [0012] La composition doit en outre conférer des propriétés cosmétiques satisfaisantes, notamment en termes de souplesse, de toucher, de douceur, de brillance et de démêlage, en particulier lorsqu'elle se présente sous forme de composition de soin des cheveux, telle qu'un après-shampoing.
- [0013] Il a maintenant été découvert qu'un article de conditionnement particulier comprenant une composition solide comprenant au moins un amidon phosphaté, permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant, et notamment d'être facilement préhensible et de se dissoudre et se déliter facilement, sans grumeau, sans laisser de résidus sur les cheveux après rinçage.
- [0014] La présente invention a donc pour objet un article de conditionnement comprenant :
- [0015] - une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe étant composée d'au moins deux couches assemblées entre elles afin de ne former qu'un seul film unitaire,
- [0016] la première couche comprenant au moins 60% en poids, par rapport au poids total de la première couche, d'un ou plusieurs composés choisis parmi les polymères cellulose, les fibres végétales et leurs mélanges, et

- [0017] la deuxième couche comprenant au moins 75% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche, d'un ou plusieurs polymères d'alcool vinylique,
- [0018] - une composition solide comprenant un ou plusieurs amidons phosphatés,
- [0019] étant entendu que ladite composition solide se trouve dans au moins une des cavités définies par l'enveloppe.
- [0020] 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.
- [0021] L'article de conditionnement de l'invention se dissout facilement et rapidement dans l'eau, ainsi il nécessite peu d'eau au cours de son utilisation.
- [0022] La présence d'un amidon phosphaté permet notamment d'améliorer la dissolution de l'article de conditionnement et de la composition solide qu'il comprend.
- [0023] De plus, ce mode de conditionnement est particulièrement intéressant par exemple lors de déplacements ou de la pratique d'un sport (sacs allégés, limitation des risques de fuite, diminution des déchets).
- [0024] L'article de conditionnement, lorsqu'il comprend plusieurs cavités, peut également permettre de proposer par exemple un shampoing et un après-shampoing dans le même article.
- [0025] En outre, cette composition contenue dans l'article se délite rapidement au contact de l'eau et permet, le cas échéant, d'obtenir facilement et rapidement une composition crémeuse, épaisse, non collante, comparable à une composition d'après-shampoing liquide classique. Cette composition peut ensuite être répartie facilement et de manière homogène sur les fibres kératiniques.
- [0026] 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 également de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en termes de douceur, souplesse, toucher. Elles sont également bien individualisées et ainsi plus facile à démêler.
- [0027] 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.
- [0028] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suit.
- [0029] 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 ... ».

[0030] Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

[0031] En outre, les termes tels que « première » ou « deuxième » utilisés dans la présente demande n'impliquent pas une séquence ou un ordre, à moins que le contexte ne l'indique clairement.

[0032] **Article de conditionnement**

La présente invention porte notamment sur un article de conditionnement comprenant :

- une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe étant composée d'au moins deux couches assemblées entre elles afin de ne former qu'un seul film unitaire, la première couche comprenant au moins 60% en poids, par rapport au poids total de la première couche, d'un ou plusieurs composés choisis parmi les polymères cellulose, les fibres végétales et leurs mélanges, et

- la deuxième couche comprenant au moins 75% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche, d'un ou plusieurs polymères d'alcool vinylique.

[0033] De préférence, l'article de conditionnement est un article de conditionnement cosmétique. 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 matières kératiniques, notamment les cheveux et/ou sur le cuir chevelu. En particulier, l'article de conditionnement permet de laver et/ou conditionner les fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0034] De préférence, l'article de conditionnement selon l'invention est hydrosoluble à une température inférieure ou égale à 35°C.

[0035] De préférence, l'enveloppe de l'article de conditionnement selon l'invention est hydrosoluble à une température inférieure ou égale à 35 °C. De préférence, la première couche et/ou la deuxième couche de l'enveloppe sont hydrosolubles à une température inférieure ou égale à 35 °C.

[0036] 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.

[0037] 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).

[0038] L'article de conditionnement peut comprendre une ou plusieurs cavités dont au moins une contient la composition solide telle que définie ci-après. De préférence, l'article de conditionnement ne comprend qu'une seule cavité dans laquelle est contenue la composition solide.

[0039] L'enveloppe de l'article de conditionnement a de préférence un temps de rupture mesuré à 10°C compris entre 1 et 7 secondes, plus préférentiellement compris entre 2 et 6 secondes.

[0040] *Le ou les composés choisis parmi polymères cellulosiques et les fibres végétales*

La première couche de l'article de conditionnement selon l'invention comprend un ou plusieurs composés choisis parmi les polymères cellulosiques, les fibres végétales et leurs mélanges, présents en une teneur supérieure ou égale à 60% en poids, par rapport au poids total de la première couche.

[0041] A titre de fibres végétales, on peut utiliser la pulpe de bois.

[0042] A titre de polymères cellulosiques, on peut citer les celluloses et dérivés de celluloses, qui peuvent être anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques.

[0043] Parmi ces dérivés de cellulose, on distingue les éthers de celluloses, les esters de celluloses et les esters éthers de celluloses.

[0044] 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.

[0045] Parmi les esters éthers de celluloses, on peut citer les phtalates d'hydroxypropyl méthylcellulose et les sulfates d'éthylcellulose.

[0046] 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 hydroxyméthylcelluloses, 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.

[0047] 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.

- [0048] 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).
- [0049] On peut également citer les celluloses ou leurs dérivés, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyls, arylalkyls, alkylaryls 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.
- [0050] De préférence, le ou les composés choisis parmi les polymères cellulosiques, les fibres végétales et leurs mélanges sont choisis parmi la pulpe de bois, les carboxyméthylcelluloses, ainsi que leurs sels de sodium, et leurs mélanges.
- [0051] De préférence, le ou les composés choisis parmi les polymères cellulosiques, les fibres végétales et leurs mélanges sont présents dans la première couche en une teneur supérieure ou égale à 70% en poids, plus préférentiellement supérieure ou égale à 75% en poids, plus préférentiellement encore supérieure ou égale à 80% en poids, mieux supérieure ou égale à 90% en poids et encore mieux supérieure ou égale à 95% en poids, par rapport au poids total de la première couche.
- [0052] Avantageusement, la première couche a une épaisseur comprise entre 50 et 125µm, de préférence entre 60 et 85µm, plus préférentiellement entre 65 et 80µm.
- [0053] Avantageusement, la première couche a une prise en eau comprise entre 1,5 et 4,5%, de préférence entre 2 et 4%, et plus préférentiellement entre 2,5 et 3,5%, par rapport au poids initial de la couche.
- [0054] La méthode de mesure de la prise en eau est décrite dans le document WO 2017/218449. La capacité en eau est mesurée avec un instrument DVS (Dynamic Vapor Sorption) de type SPS-DVS (modèle SPSx-^High load avec kit de perméabilité) de ProUmid. Le DVS utilise la gravimétrie pour déterminer la sorption/

désorption de l'humidité et est entièrement automatisé.

Les mesures sont effectuées à 20°C. L'humidité relative (HR) est fixée à 35% (35%HR) pendant 6h puis progressivement portée à 50% (50%HR) en 5 minutes.

L'humidité relative est ensuite laissée à 50 % pendant 12 heures. La durée totale de la mesure est de 18 heures.

La prise en eau (ou %Dm) représente la variation relative de la masse par rapport au poids initial de la couche ou du film, c'est-à-dire que 10% reflète une augmentation de 10% du poids de la couche ou du film par rapport au poids initial.

La prise en eau (ou %Dm gagné sur le cycle à 50%HR pendant le temps fixe de 12 heures à 20°C) est calculée par différence de la valeur %Dm à 50%HR (dernière valeur mesurée à 50%HR) moins %Dm à 35%HR (dernière valeur avant de monter à 50%HR).

[0055] Avantageusement, la première couche a une résistance à la rupture comprise entre 40 et 80 N, de préférence entre 50 et 70 N.

[0056] Le ou les polymères d'alcool vinylique

La deuxième couche de l'article de conditionnement selon l'invention comprend un ou plusieurs polymères d'alcool vinylique, présents en une teneur supérieure ou égale à 75% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0057] Les polymères d'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ sont issus de l'hydrolyse totale ou partielle de polymères d'acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$.

[0058] Ainsi, de préférence, la deuxième couche comprend un ou plusieurs copolymères d'alcool vinylique et d'acétate de vinyle.

[0059] Le taux d'hydrolyse des polymères d'acétate de vinyle est de préférence supérieur ou égal à 75%, plus préférentiellement supérieur ou égal à 80%.

[0060] La masse moléculaire moyenne en poids dudit polymère, mesurée par diffraction de la lumière, est de préférence inférieure ou égale à 100 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure ou égale à 80 000 g/mole, et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 60 000 g/mole.

[0061] Le ou les polymères de la deuxième couche présentent un indice de polydispersité de préférence inférieur ou égal à 2, plus préférentiellement inférieur ou égal à 1,5.

[0062] De préférence, le ou les polymères d'alcool vinylique sont présents dans la deuxième couche en une teneur supérieure ou égale à 80% en poids, plus préférentiellement supérieure ou égale à 85% en poids, plus préférentiellement encore supérieure ou égale à 90% en poids, mieux supérieure ou égale à 95% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0063] Avantageusement, la deuxième couche a une épaisseur comprise entre 8 et 25µm, de préférence entre 10 et 20µm, plus préférentiellement entre 12 et 17µm.

[0064] Avantageusement, la deuxième couche a une prise en eau comprise entre 2 et 6%, de

préférence entre 3 et 5%, et plus préférentiellement entre 3,5 et 4,5%, par rapport au poids initial de la couche.

[0065] Avantageusement, la deuxième couche a une résistance à la rupture comprise entre 5 et 20 N, de préférence entre 10 et 15 N.

[0066] Les polyols

La première couche et/ou la deuxième couche de l'article de conditionnement selon l'invention peuvent éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs plastifiants, notamment choisis parmi les polyols.

[0067] Le ou les plastifiants choisis parmi les polyols éventuellement présents dans la première couche et/ou la deuxième couche sont de préférence choisis parmi le glycérol, 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).

[0068] D'autres polyols utilisables dans la première couche et/ou la deuxième couche sont ceux décrits dans la partie relative à la composition solide ci-après.

[0069] De préférence, le poids moléculaire (PM) du ou desdits polyols éventuellement présents dans la première couche et/ou la deuxième couche est compris entre 50 et 350, plus préférentiellement entre 60 et 200, et mieux encore entre 70 et 100.

[0070] Lorsqu'ils sont présents dans la première couche, la teneur totale du ou des plastifiants va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, et plus préférentiellement encore de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la première couche.

[0071] Lorsqu'ils sont présents dans la première couche, la teneur totale du ou des polyols va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, et plus préférentiellement encore de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la première couche.

[0072] Lorsqu'ils sont présents dans la deuxième couche, la teneur totale du ou des plastifiants va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, et plus préférentiellement encore de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0073] Lorsqu'ils sont présents dans la deuxième couche, la teneur totale du ou des polyols va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, et plus préférentiellement encore de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche.

[0074] De préférence, la première couche et/ou la deuxième couche comprennent un ou plusieurs plastifiants, notamment choisis parmi les polyols.

[0075] Les charges

La première couche et/ou la deuxième couche de l'article de conditionnement selon

l'invention peuvent éventuellement comprendre en outre une ou plusieurs charges.

- [0076] Les charges sont définies et plus amplement décrites dans la partie relative à la composition solide ci-après.
- [0077] La ou les charges utilisables dans la première et/ou la deuxième couche peuvent être choisies parmi les charges minérales, les charges organiques non polymériques, les charges organiques polymériques, et leurs mélanges. Parmi les charges utilisables, on peut particulièrement citer les amidons, les alginates, et les celluloses.
- [0078] Lorsqu'elles sont présentes dans la première couche, la teneur totale de la ou des charges va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 12% en poids, et plus préférentiellement encore de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la première couche.
- [0079] Lorsqu'elles sont présentes dans la deuxième couche, la teneur totale de la ou des charges va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 12% en poids, et plus préférentiellement encore de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche.
- [0080] De préférence, la première couche et/ou la deuxième couche comprennent une ou plusieurs charges.
- [0081] Préférentiellement, la première couche comprend un ou plusieurs plastifiants, notamment choisis parmi les polyols et une ou plusieurs charges.
- [0082] Préférentiellement, la deuxième couche comprend un ou plusieurs plastifiants, notamment choisis parmi les polyols et une ou plusieurs charges.
- [0083] La première couche et/ou la deuxième couche peuvent éventuellement comprendre en outre des composés additionnels, tels que des stabilisants et/ou des agents de colorations (colorants solubles, pigments insolubles).
- [0084] Avantageusement, la première couche a une épaisseur supérieure à celle de la deuxième couche. De préférence, l'épaisseur totale du film unitaire formé par la première couche et la deuxième couche est supérieure ou égale à 60µm, plus préférentiellement supérieure ou égale à 65µm, plus préférentiellement encore supérieure ou égale à 70µm.
- [0085] Avantageusement, la prise en eau de la deuxième couche est supérieure à la prise en eau de la première couche. De préférence, la différence entre la prise en eau de la deuxième couche et la prise en eau de la première couche est supérieure ou égale à 1%.
- [0086] Avantageusement, la résistance à la rupture de la première couche est supérieure à la résistance à la rupture de la deuxième couche. De préférence, la différence entre la résistance à la rupture de la première couche et la résistance à la rupture de la deuxième couche est supérieure ou égale à 10MPa, plus préférentiellement supérieure ou égale à 20MPa.
- [0087] Avantageusement, le ratio entre le poids de la première couche et le poids de la

deuxième couche va de 25/75 à 75/25, de préférence de 30/70 à 70/30, plus préférentiellement de 35/65 à 65/35, plus préférentiellement encore de 45/55 à 55/45.

- [0088] La première couche et la deuxième couche sont assemblées entre elles afin de ne former qu'un seul film unitaire. Ce film unitaire permet de définir l'enveloppe de l'article de conditionnement selon l'invention.
- [0089] On entend notamment par film, une couche continue préférentiellement formée d'un ou plusieurs polymères tels que définis ci-dessus, en particulier hydrosolubles.
- [0090] Il est entendu que l'invention ne se limite pas à une enveloppe formée par une seule première couche et une seule deuxième couche. En particulier, l'enveloppe de l'article de conditionnement peut comprendre plusieurs premières couches et/ou plusieurs deuxièmes couches. Dans ces modes de réalisation, l'ensemble des premières et deuxièmes couches est assemblé afin de ne former qu'un seul film unitaire.
- [0091] 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.
- [0092] Les films utilisables selon la présente invention peuvent être choisis parmi les film-film multicouche, film-papier (couchage) et film-revêtement.
- [0093] 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.
- [0094] L'assemblage des différentes couches entre elles peut être réalisé par application de chaleur, par exemple par utilisation d'une lampe chauffante ou d'un rouleau chauffant.
- [0095] De préférence, la deuxième couche est adhésive. De cette façon, la première et la deuxième couche peuvent adhérer ensemble pour former le film unitaire.
- [0096] De façon particulièrement préférée, la deuxième couche est adhésive sur l'une de ses faces. Dans ce cas, la première couche est assemblée sur cette face adhésive de la deuxième couche.
- [0097] Dans un premier mode de réalisation de l'invention, la première couche est formée puis recouverte de la deuxième couche.
- [0098] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la deuxième couche est formée puis recouverte de la première couche.
- [0099] Dans ces modes de réalisation de l'invention, la couche recouverte peut subir un traitement pour favoriser l'adhésion de la couche qui la recouvre, tel qu'un traitement

de surface corona et/ou plasma, l'utilisation d'une couche de liaison entre les couches des présents films, l'application d'un adhésif, et/ou des méthodes de texturation.

- [0100] De préférence, le ou les films définis par les couches sont scellés afin de former une ou plusieurs cavités qui comprendront la composition solide définie ci-après et l'empêcheront de s'échapper.
- [0101] Dans un mode de réalisation particulier, la première couche forme l'extérieur et la deuxième couche forme l'intérieur de l'enveloppe de l'article de conditionnement.
- [0102] Dans un autre mode de réalisation particulier, la première couche forme l'intérieur et la deuxième couche forme l'extérieur de l'enveloppe de l'article de conditionnement.
- [0103] L'article de conditionnement, ainsi que l'enveloppe, peuvent avoir toute forme appropriée pour l'utilisation visée, par exemple une forme carrée, 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.
- [0104] De préférence, l'enveloppe peut être de forme ronde avec un diamètre interne allant de 2 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.
- [0105] L'enveloppe peut également être de forme carrée ou rectangulaire avec une longueur allant de préférence de 2 à 7 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.
- [0106] La surface délimitant la ou les cavités présente une étendue avantageusement 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.
- [0107] De préférence, la hauteur de l'enveloppe est supérieure ou égale à 2mm, plus préférentiellement va de 2 à 10mm, et mieux encore de 3 à 7mm.

- [0108] La première couche et/ou la deuxième couche peuvent éventuellement comprendre des indications sous forme imprimée, de relief thermique ou être l'objet d'un tampon. De préférence, lorsqu'elles sont présentes, lesdites indications sont sur la couche formant la partie extérieure de l'enveloppe, et plus préférentiellement sur la surface externe de ladite couche formant la partie extérieure de l'enveloppe.
- [0109] **Composition solide**
L'article de conditionnement selon l'invention comprend en outre une composition solide comprenant un ou plusieurs amidons phosphatés, ladite composition se trouvant dans au moins une des cavités définies par l'enveloppe.
- [0110] De préférence, la composition solide selon l'invention (composition finale, après séchage) présente une activité de l'eau inférieure 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.
- [0111] 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.
- [0112] 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.
- [0113] 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).
- [0114] 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.
- [0115] 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.

[0116] De manière avantageuse, la composition solide se présente sous forme de poudre.

[0117] 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 .

[0118] 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 .

[0119] 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 1 atm, supérieure ou égale à 200 g, de préférence supérieure ou égale à 300g, plus préférentiellement supérieure ou égale à 400g, et mieux encore supérieure ou égale à 500g. 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 2mm 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.

[0120] 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, plus préférentiellement entre 15 et 200 N, et mieux encore entre 15 et 100 N.

[0121] 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 0,6.

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 $d=m/v$.

[0122] *Amidons phosphatés*

La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention comprend un ou plusieurs amidons phosphatés.

[0123] Les amidons phosphatés peuvent être obtenus 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.

[0124] 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.

[0125] De préférence, le ou les amidons phosphatés sont choisis parmi 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).

[0126] La teneur totale du ou des amidons phosphatés va de préférence 0,1 à 30% en poids, préférentiellement de 0,5 à 20% en poids, et mieux de 2 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0127] *Amidons additionnels*

La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs amidons additionnels.

[0128] Ces amidons additionnels sont différents des amidons phosphatés ci-dessus.

[0129] 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, de la pomme de terre ou du riz.

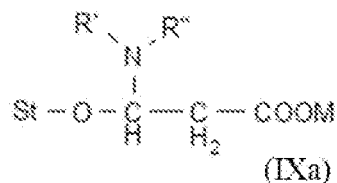
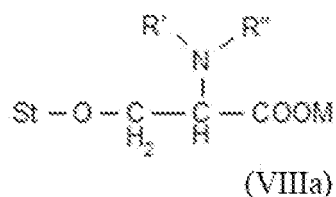
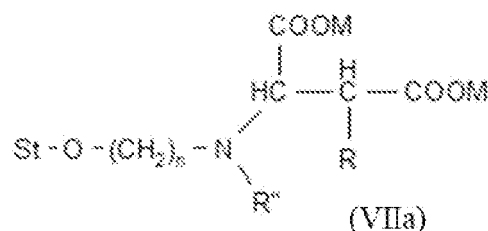
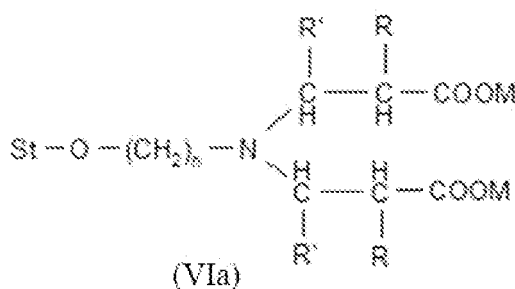
[0130] Les amidons peuvent être modifiés par voie chimique ou physique, notamment par une ou plusieurs des réactions suivantes : pré-gélatinisation, oxydation, réticulation, estérification, éthérification, amidification, traitements thermiques.

[0131] 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) ;
- estérification en milieu alcalin pour le greffage de groupes fonctionnels, notamment acyl en en C₁ à C₆ (acétyl), hydroxyalkylés en C₁ à C₆ (hydroxyéthyl, hydroxypropyl), carboxyméthyl, octénysuccinique.

- [0132] Un amidon préféré est un amidon ayant subi au moins une modification par voie chimique telle qu'au moins une estérification.
- [0133] 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 ou sulfate, et de préférence carboxylique. Les groupements cationiques peuvent être de type amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.
- [0134] 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 -C(O)-OH ;
 - n est un entier égal à 2 ou 3 ;
 - M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalinoterreux tels que Na, K, Li, un ammonium quaternaire NH₄, ou une amine organique ; et

- R" représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₈.

[0135] Ces composés sont notamment décrits dans US 5 455 340 et US 4 017 460.

[0136] 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.

[0137] Plus préférentiellement, le ou les amidons additionnels sont choisis parmi les amidons non modifiés, mieux parmi l'amidon de maïs, l'amidon de pomme de terre, l'amidon de riz et leurs mélanges.

[0138] De préférence, la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs amidons additionnels, plus préférentiellement choisis parmi les amidons non modifiés, mieux parmi l'amidon de maïs, l'amidon de pomme de terre, l'amidon de riz et leurs mélanges.

[0139] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention, la teneur totale du ou des amidons additionnels 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.

[0140] La teneur totale du ou des amidons, i.e. du ou des amidons phosphatés et du ou des amidons additionnels éventuels, 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.

[0141] *Tensioactifs cationique(s)*

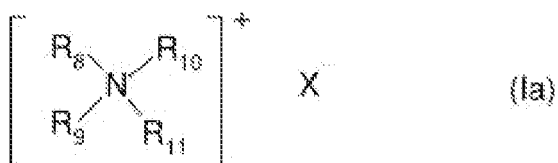
La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs cationiques.

[0142] 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.

[0143] Les tensioactifs cationiques sont avantageusement choisis parmi les amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.

[0144] Comme sels d'ammonium quaternaire, on peut notamment citer :

[0145] 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

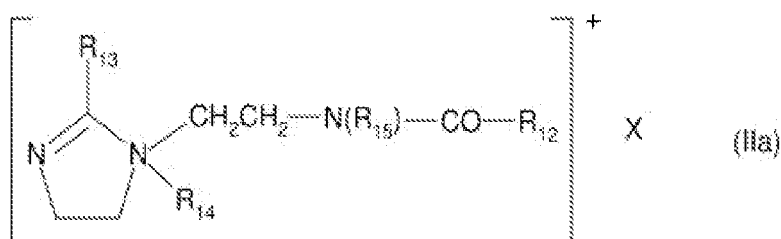
X^- est un anion notamment choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_1 - C_4)sulfates, alkyl(C_1 - C_4)sulfonates ou alkyl(C_1 - C_4)aryl-sulfonates.

[0146] 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} .

[0147] 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 bényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium.

[0148] 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.

[0149] 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,

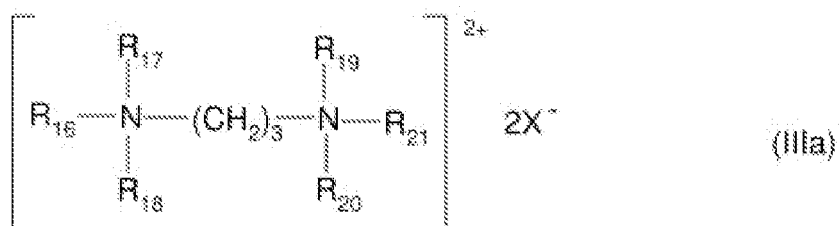
R_{14} représente un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

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.

[0150] 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.

[0151] 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,

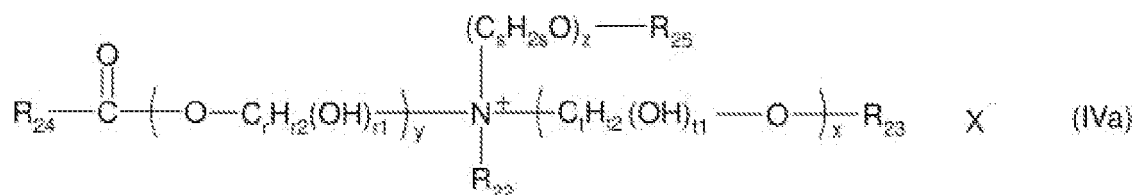
- R_{17} désigne l'hydrogène, un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe $-(CH_2)_3-N^+(R_{16a})(R_{17a})(R_{18a})$, R_{16a} , R_{17a} , R_{18a} , identiques ou différents désignant l'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone,

- 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.

[0152] De tels composés sont par exemple le Finquat CT-P (Quaternium 89) et le Finquat CT (Quaternium 75) proposés par la société FINETEX.

[0153] 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 di-

hydroxyalkyle en C₁-C₆,

- R₂₃ est choisi parmi le groupe R₂₆-C(=O)-; les groupes R₂₇ hydrocarbonés en C₁-C₂₂, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés; et l'atome d'hydrogène,

- R₂₅ est choisi parmi le groupe R₂₈-C(=O)-; les groupes R₂₉ hydrocarbonés en C₁-C₆, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés; et l'atome d'hydrogène,

- R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₇-C₂₁, 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 R₂₃ désigne R₂₇ et que lorsque $z = 0$ alors R₂₅ désigne R₂₉.

[0154] Les groupes alkyles R₂₂ peuvent être linéaires ou ramifiés, de préférence linéaires. De préférence, R₂₂ désigne un groupe méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un groupe méthyle ou éthyle.

[0155] Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.

[0156] Lorsque R₂₃ est un groupe R₂₇ hydrocarboné, il peut comprendre de 12 à 22 atomes de carbone, ou bien comprendre de 1 à 3 atomes de carbone.

[0157] Lorsque R₂₅ est un groupe R₂₉ hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

[0158] Avantageusement, R₂₄, R₂₆ et R₂₈, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hydrocarbonés en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les groupes alkyle et alcényle en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés.

[0159] De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

[0160] Avantageusement, y est égal à 1.

[0161] De préférence, r, s et t, identiques ou différents, valent 2 ou 3, et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

[0162] L'anion X⁻ est de préférence un halogénure, de préférence chlorure, bromure ou iodure, un alkyl(C₁-C₄)sulfate, un alkyl(C₁-C₄)sulfonate ou un alkyl(C₁-C₄)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.

[0163] On utilise plus particulièrement dans la composition selon l'invention, les sels d'ammonium de formule (IVa) dans laquelle :

- R₂₂ 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.

[0164] Avantageusement, les groupes hydrocarbonés sont linéaires.

[0165] On peut citer parmi les composés de formule (IVa) les sels, notamment le chlorure ou le méthylsulfate de diacyloxyéthyltriméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthyl-dihydroxyéthylméthylammonium, de triacyloxyéthylméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthyl-diméthylammonium, 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.

[0166] 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.

[0167] 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 béhénoylhydroxypropyltriméthylammonium, par exemple, proposé par la société KAO sous la dénomination Quartamin BTC 131.

[0168] De préférence, les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester

contiennent deux fonctions esters.

[0169] A titre d'amines grasses, on peut citer les amidoamines.

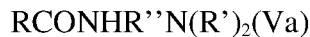
Les amidoamines selon l'invention peuvent être choisies parmi les amidoamines grasses, la chaîne grasse pouvant être portée par le groupement amine ou par le groupement amido.

[0170] On entend par amidoamine un composé comprenant au moins une fonction amide et au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire.

[0171] 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.

[0172] De préférence, les amidoamines grasses utiles selon l'invention ne sont pas (poly)oxyalkylénées.

[0173] 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.

[0174] 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.

- [0175] De préférence, les amidoamines grasses sont choisies parmi l'oléamidopropyl diméthylamine, la béhénamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges.
- [0176] De préférence, les tensioactifs cationiques i) sont choisis parmi ceux de formule (Ia), (IVa) ou (Va), et mieux parmi les sels de cetyltriméthylammonium, 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 cetyltriméthylammonium, le chlorure ou le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium, l'oléamidopropyl diméthylamine, la béhénamidopropyl diméthylamine, la stéaramidopropyl diméthylamine, la brassicamidopropyl diméthylamine et leurs mélanges.
- [0177] De préférence, la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs cationiques.
- [0178] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention, la teneur totale du ou des tensioactifs cationiques 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.
- [0179] *Corps gras*
La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs corps gras de préférence liquides.
- [0180] Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à 25°C et à pression atmosphérique ($1,013 \cdot 10^5$ 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.
- [0181] Les corps gras utilisables dans la présente invention ne sont ni (poly)oxyalkylénés ni (poly)glycérolés.
- [0182] 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.

- [0183] Les corps gras 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 (1,013.10⁵ Pa). On entend par corps gras solide, un corps gras ayant un point de fusion supérieur à 25°C à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).
- [0184] 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 (1,013.10⁵ Pa).
- [0185] Plus particulièrement, le ou les corps gras liquides selon l'invention peuvent être choisis parmi les hydrocarbures liquides en C₆ à C₁₆, 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, les huiles de silicone et leurs mélanges.
- [0186] 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.
- [0187] En ce qui concerne, les hydrocarbures liquides en C₆ à C₁₆, 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.
- [0188] 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.
- [0189] A titre d'huiles hydrocarbonées (ou huiles non siliconées) d'origine animale, on peut citer le perhydrosqualène.
- [0190] 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 Stearinerie 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.

- [0191] 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 « FLUTEC® PC1 » et « FLUTEC® PC3 » par la Société BNFL Fluorochemicals ; le perfluoro-1,2-diméthylcyclobutane ; les perfluoroalcane 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.
- [0192] 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 oxyalkylés, 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.
- [0193] 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.
- [0194] De préférence, pour les esters de monoalcools, l'un au moins de l'alcool ou de l'acide est ramifié.
- [0195] 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.

- [0196] 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.
- [0197] 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 C_2 à C_{26} .
- [0198] 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'undecylénate 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 dicaprinate de propylène glycol, l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisostéaryle ; 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 diisononate de diéthylène glycol ; les distéarates de polyéthylène glycol, et leurs mélanges.
- [0199] La composition peut également comprendre, à titre d'ester gras, des esters et di-esters de sucres d'acides gras en C_6 à C_{30} , de préférence en C_{12} à C_{22} . 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.
- [0200] 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.
- [0201] 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 C_6 à C_{30} , de préférence en C_{12} à C_{22} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. S'ils

sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

- [0202] Les esters peuvent être également choisis parmi les mono-, di-, tri- et tétra-esters, les polyesters et leurs mélanges.
- [0203] 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.
- [0204] 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.
- [0205] 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.
- [0206] Les huiles de silicone utilisables dans la composition selon la présente invention peuvent être volatiles ou non volatiles, cycliques, linéaires ou ramifiées, modifiées ou non par des groupements organiques, et ont de préférence une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C , et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \text{ m}^2/\text{s}$.
- [0207] De préférence, les huiles de silicone sont choisies parmi les polydialkylsiloxanes, notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), et les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle.
- [0208] Ces huiles de silicone peuvent être aussi organomodifiées. Les huiles de silicone organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont de préférence des silicones liquides telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, par exemple choisi parmi les groupements aminés et les groupements alcoxy.
- [0209] Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL « Chemistry and Technology of Silicones » (1968), Academie Press. Ils peuvent être volatiles ou non volatiles.
- [0210] Lorsqu'elles sont volatiles, les huiles de silicone sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60°C et 260°C , et plus particulièrement encore parmi :
 - (i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7, de préférence de 4 à 5 atomes de silicium. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7207 par UNION CARBIDE ou SILBIONE® 70045 V2 par RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de VOLATILE SILICONE® 7158 par UNION CARBIDE, et SILBIONE® 70045 V5 par RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane / méthylalkylsiloxane, tel que la SILICONE VOLATILE® FZ 3109 commercialisée par la société UNION CARBIDE.

On peut également citer les mélanges de polydialkylsiloxanes cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

(ii) les polydialkylsiloxanes volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et présentant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6}$ m²/s à 25°C. Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination « SH 200 » par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and Toiletries*, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS « Volatile Silicone fluids for cosmetics ».

[0211] On utilise de préférence des polydialkylsiloxanes non volatiles.

[0212] Ces huiles de silicone sont plus particulièrement choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyles. La viscosité des silicones est mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

[0213] Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :

- les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;

- les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA ;

- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant une viscosité de 60 000 mm²/s ;

- les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

[0214] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

[0215] Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

[0216] En ce qui concerne les polyorganosiloxanes liquides comportant au moins un groupement aryle, ils peuvent notamment être des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkyl-arylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés

précédemment.

[0217] Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de 1.10^{-5} à 5.10^{-2} m²/s à 25°C.

[0218] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA ;
- les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

[0219] Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

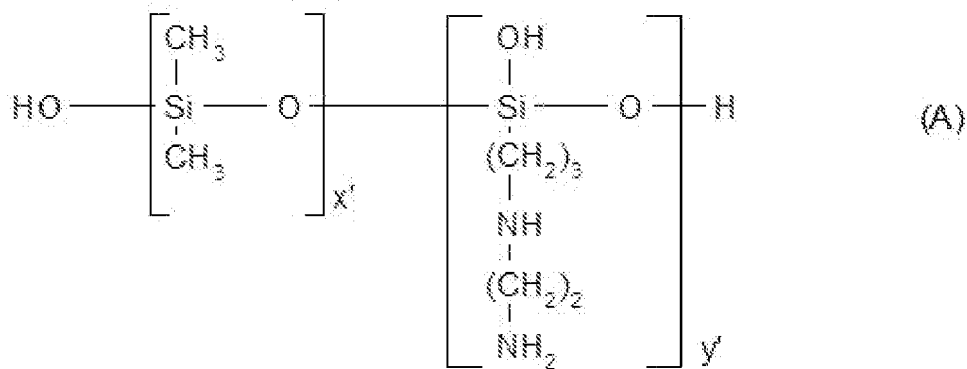
- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁ à C₄ ;
- des groupements alcoxylés,
- des groupements hydroxyles.

[0220] Les silicones susceptibles d'être utilisées sont de préférence des silicones aminées. On désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

[0221] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

[0222] De façon préférée, la ou les silicone(s) aminée(s) susceptible d'être employées dans le cadre de l'invention, sont choisies parmi :

[0223] a) les polysiloxanes répondant à la formule (A):



dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers tels que le poids moléculaire moyen en poids (Mw) est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

[0224] b) les silicones aminées répondant à la formule (B) :



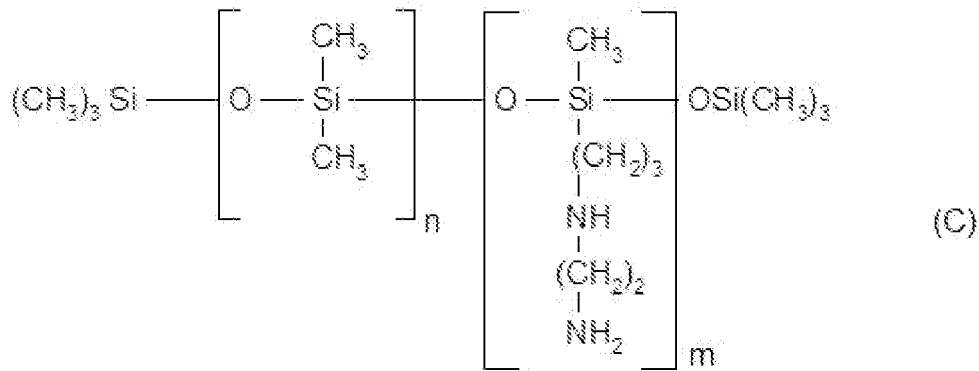
dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthyle, ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, par exemple méthoxy,
- a, identique ou différent, désigne 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0,
- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,
- m et n sont des nombres tels que la somme ($n + m$) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;
- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule $-\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{L}$ dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :
 - $\text{N}(\text{R}'')_2$; $\text{N}^+(\text{R}'')_3 \text{A}^-$; $-\text{NR}''-\text{Q}-\text{N}(\text{R}'')_2$ et $-\text{NR}''-\text{Q}-\text{N}^+(\text{R}'')_3 \text{A}^-$,
 dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; Q désigne un groupement de formule C_rH_{2r} , linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4; et A- représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

[0225] De façon préférée, les silicones aminées sont choisies parmi les silicones aminées de formule (B). De façon préférée, les silicones aminées de formule (B) sont choisies parmi les silicones aminées répondant aux formules (C), (D), (E), (F), (G) et/ou (K) suivantes.

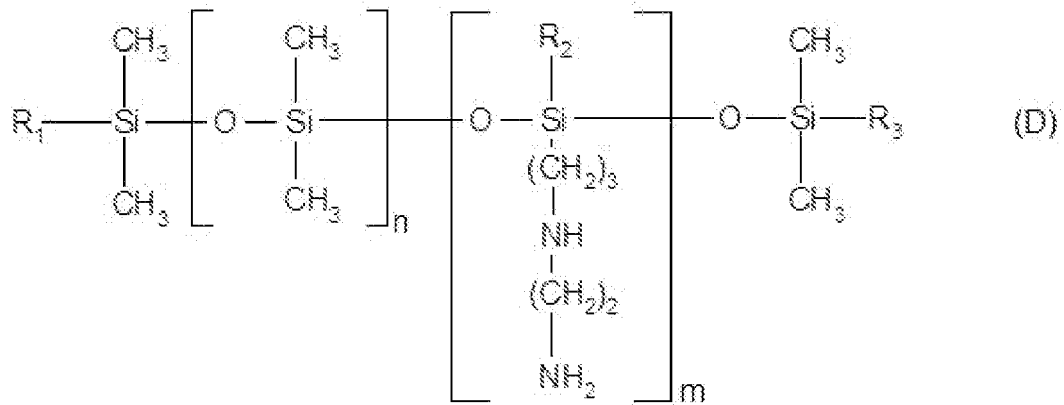
[0226] Ainsi, les silicones aminées correspondant à la formule (B) peuvent être choisies parmi, seules ou en mélange:

[0227] A/ les silicones dénommées "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule (C) :



dans laquelle m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10.

[0228] B/ les silicones de formule (D) suivante :



dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200; n pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10, plus particulièrement de 1 à 5;

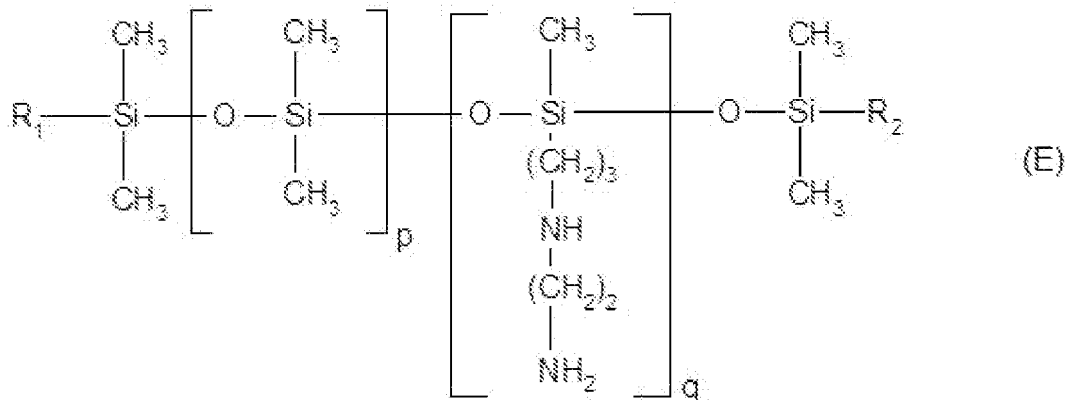
- R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ à R₃ désignant un radical alcoxy.

[0229] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0230] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va de préférence de 0,2:1 à 0,4:1 et de préférence de 0,25:1 à 0,35:1 et plus particulièrement est égal à 0,3:1.

[0231] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones va de préférence de 2000 à 1 000 000, plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0232] C/ les silicones de formule (E) suivantes :



dans laquelle :

- p et q sont des nombres tels que la somme (p+q) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 350, et plus particulièrement de 150 à 250; p pouvant désigner un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q pouvant désigner un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5;

- R₁, R₂, différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ ou R₂ désignant un radical alcoxy.

[0233] De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

[0234] Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va généralement de 1:0,8 à 1:1,1 et de préférence de 1:0,9 à 1:1 et plus particulièrement est égal à 1:0,95.

[0235] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 et encore plus particulièrement de 5000 à 100000 et plus particulièrement de 10000 à 50000.

[0236] Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (D) ou (E) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (D) ou (E).

[0237] Un produit contenant des silicones aminées de structure (D) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL® ADM 652.

[0238] Un produit contenant des silicones aminées de structure (E) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300®.

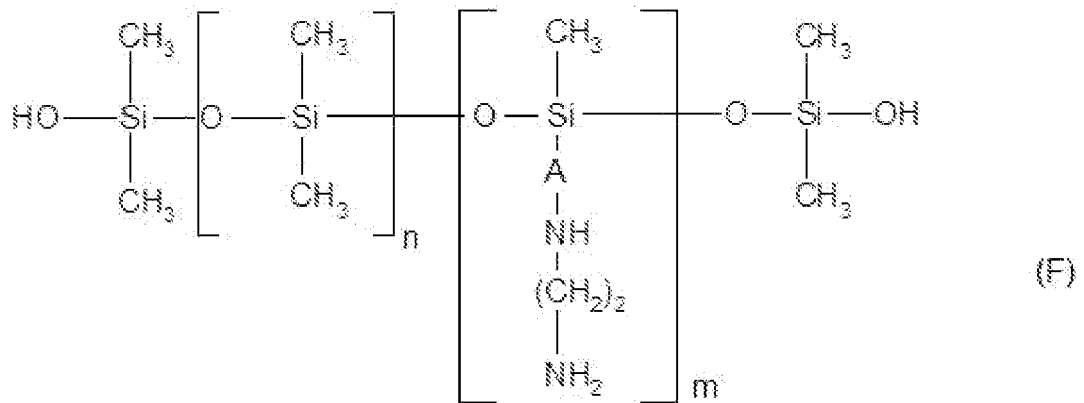
[0239] Lorsque ces silicones aminées sont mises en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile-dans-eau.

L'émulsion huile-dans-eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de toute nature mais de préférence cationique et/ou non ionique.

La taille moyenne en nombre des particules de silicone dans l'émulsion va généralement de 3 nm à 500 nanomètres. De préférence, notamment comme silicones aminées de formule (E), on utilise des microémulsions dont la taille moyenne des

particules va de 5 nm à 60 nanomètres (bornes incluses) et plus particulièrement de 10 nm à 50 nanomètres (bornes incluses). Ainsi, on peut utiliser selon l'invention les microémulsions de silicone aminée de formule (E) proposées sous les dénominations FINISH CT 96 E® ou SLM 28020® par la société WACKER.

[0240] D/ les silicones de formule suivante (F) :



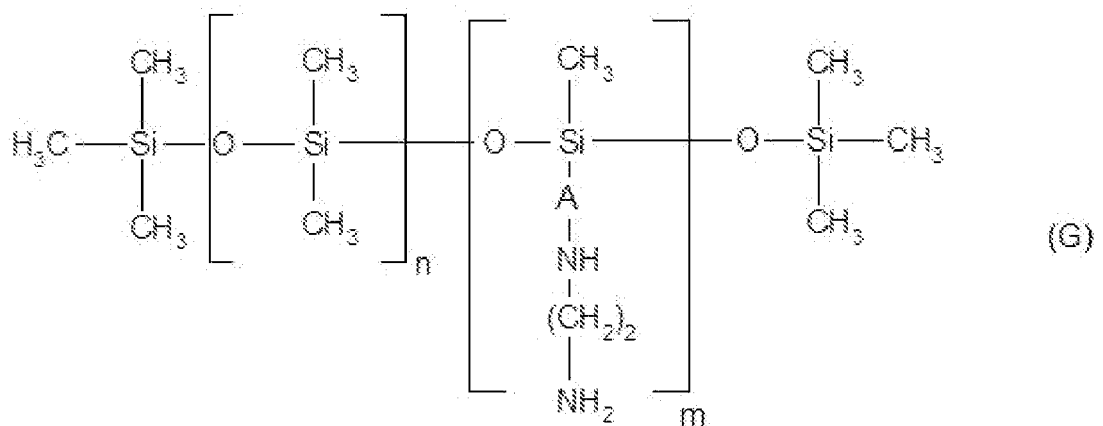
dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10;
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

[0241] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

[0242] Une silicone répondant à cette formule est par exemple la XIAMETER MEM 8299 EMULSION de DOW CORNING.

[0243] E/ les silicones de formule suivante (G):



dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en par-

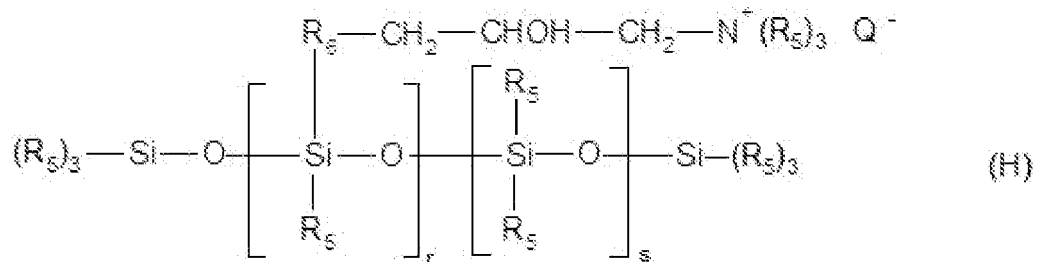
ticulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ;

- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence ramifié.

[0244] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 500 à 1000000 et encore plus particulièrement de 1000 à 200.000.

[0245] Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8566 Amino Fluid de DOW CORNING.

[0246] c) les silicones aminées répondant à la formule (H) :



dans laquelle :

- R₅ représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, ou alcényle en C₂-C₁₈, par exemple méthyle ;

- R₆ représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C₁-C₁₈ ou un radical alkylèneoxy divalent en C₁-C₁₈, par exemple en C₁-C₈ relié au Si par une liaison SiC;

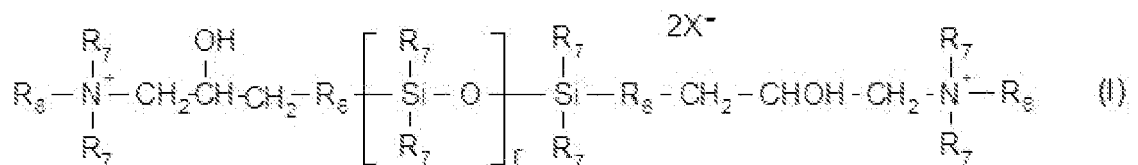
- Q est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate;

- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20, en particulier de 2 à 8 ;

- s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200, en particulier de 20 à 50.

[0247] De telles silicones aminées sont notamment décrites dans le brevet US 4 185 087.

[0248] - d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (I) :



dans laquelle :

- R₇, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, un radical alcényle en C₂-C₁₈ ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple

méthyle ;

- R_6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en $C_1 - C_{18}$ ou un radical alkylèneoxy divalent en $C_1 - C_{18}$, par exemple en $C_1 - C_8$ relié au Si par une liaison SiC ;

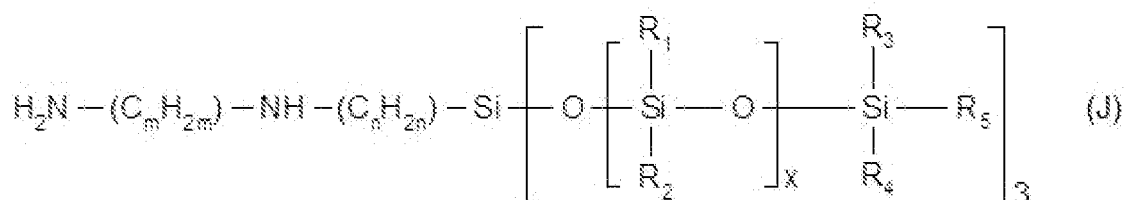
- R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en $C_1 - C_{18}$, un radical alcényle en $C_2 - C_{18}$, un radical $-R_6 - NHCOR_7$;

- X^- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate;

- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 200, en particulier de 5 à 100.

[0249] Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

[0250] e) les silicones aminées de formule (J) :



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en $C_1 - C_4$ ou un groupement phényle,

- R_5 désigne un radical alkyle en $C_1 - C_4$ ou un groupement hydroxyle,

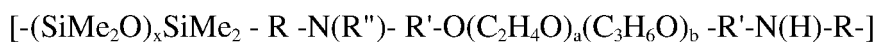
- n est un entier variant de 1 à 5,

- m est un entier variant de 1 à 5, et

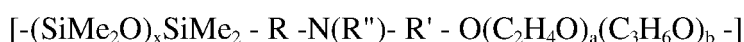
- x est choisi de manière telle que l'indice d'amine varie de 0,01 à 1 meq/g.

[0251] f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type $(AB)_n$, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine.

[0252] Lesdites silicones sont de préférence constituées d'unités répétitives de formules générales suivantes :



ou bien



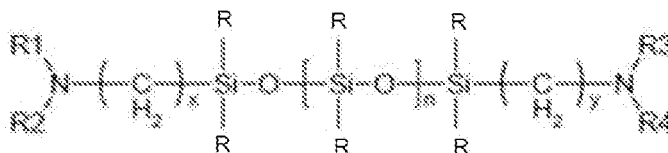
dans lesquelles :

- a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence allant de 5 à 200, plus particulièrement allant de 10 à 100;

- b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence allant de 4 et 100, plus particulièrement entre 5 et 30;

- x est un nombre entier allant de 1 à 10000, plus particulièrement de 10 à 5000;
- R" est un atome d'hydrogène ou un méthyl;
- R, identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-; préférentiellement R désigne un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-;
- R', identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène; de préférence, R' désigne un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-; préférentiellement R' désigne -CH(CH₃)-CH₂-.

- [0253] Les blocs siloxane représentent de préférence 50 et 95% en moles du poids total de la silicone, plus particulièrement de 70 à 85% en moles.
- [0254] Le taux d'amine est de préférence compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30% dans le dipropylèneglycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.
- [0255] La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est de préférence comprise entre 5000 et 1000000, plus particulièrement entre 10000 et 200000.
- [0256] On peut notamment citer les silicones commercialisées sous les dénominations Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.
- [0257] g) les silicones alpha, omega-bis-aminées répondant à la formule (K) suivante :



dans laquelle :

- les radicaux R, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un groupement OH ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₄,
 - les radicaux R1, R2, R3 et R4, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆ ou un groupe aminoalkyle en C₁-C₆ ;
 - x est compris entre 0 et 6 ; y est compris entre 0 et 6, et
 - n est tel que la masse moléculaire en poids (Mw) de la silicone aminée est comprise entre 5 000 et 200 000 g/mol.
- [0258] De préférence, les radicaux R sont identiques et représentent CH₃ (méthyle).
- [0259] De préférence, R1, R2, R3 et R4, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, de préférence linéaire saturé, en C₁-C₄, mieux C

$_2\text{-C}_4$, notamment éthyle ; ou un groupe aminoalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, notamment de structure $-(\text{C}_a\text{H}_{2a})\text{-NH}_2$ avec $a = 2$ à 4 ; en particulier aminoéthyle $(-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)$.

- [0260] De préférence, x est compris entre 1 et 5, mieux entre 2 et 4, encore mieux $x=3$.
- [0261] De préférence, y est compris entre 1 et 5, mieux entre 2 et 4, encore mieux $y=3$.
- [0262] De préférence, $x=y$.
- [0263] De préférence, n est tel que la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de la silicone est comprise entre 10 000 et 150 000 g/mol, voire entre 15 000 et 100 000 g/mol.
- [0264] Plus préférentiellement, la silicone aminée répond à la formule (K) dans laquelle les radicaux R représentent un groupe méthyle, $x = y = 3$ et R1, R2, R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène ; il s'agit alors d'une bis-aminopropyl diméthicone (nom INCI).
- [0265] 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, les silicones aminées telles que l'amodiméthicone et les silicones bis-aminées, et leurs mélanges.
- [0266] 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.
- [0267] 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.
- [0268] 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.
- [0269] 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.
- [0270] 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.
- [0271] 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 arachidique (ou 1-eicosanol) ; l'alcool béhenylique (ou 1-docosanol) ; l'alcool ligno-

cérylique (ou 1-tetracosanol) ; l'alcool cérylique (ou 1-hexacosanol) ; l'alcool montanylique (ou 1-octacosanol) ; l'alcool myricylique (ou 1-triacontanol).

[0272] Préférentiellement, l'alcool gras solide est choisi parmi l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool béhenylique, l'alcool myristique, l'alcool arachydique et leurs mélanges, tels que l'alcool cétylstéarylique ou cétearylique. De manière particulièrement préférée, l'alcool gras solide est l'alcool cétylstéarylique ou cétearylique.

[0273] 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.

[0274] 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.

[0275] 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.

[0276] On peut notamment citer le béhéate d'octyldodécyle, le béhéate 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 sébaçate de diéthyle, le sébaçate 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.

[0277] 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.

[0278] 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).

- [0279] 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.
- [0280] 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'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.
- [0281] On peut citer en outre les cires microcristallines en C_{20} à C_{60} , telles que la Microwax HW.
- [0282] On peut également citer la cire de polyéthylène PM 500 commercialisée sous la référence Permalen 50-L polyéthylène.
- [0283] 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.
- [0284] 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.
- [0285] 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.
- [0286] 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 com-

mercialisée 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.

- [0287] 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.
- [0288] 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.
- [0289] 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} .

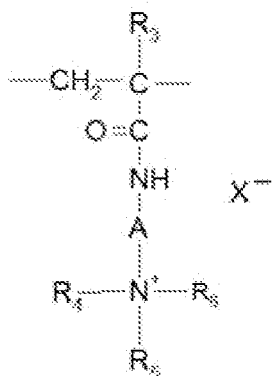
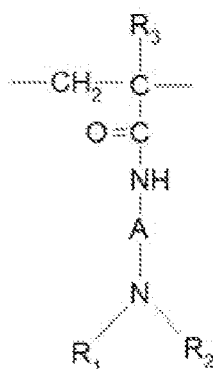
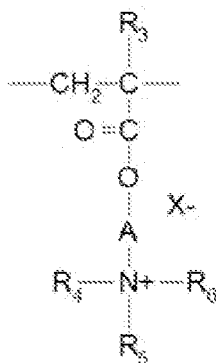
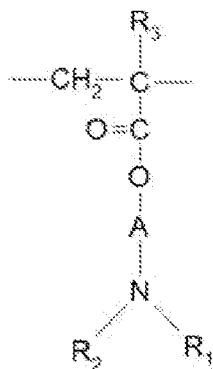
- [0290] Les céramides plus particulièrement préférées sont les composés pour lesquels R¹ désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C₁₆-C₂₂ ; R² désigne un atome d'hydrogène et R³ désigne un groupe linéaire saturé en C₁₅.
- [0291] Préférentiellement, on utilise les céramides pour lesquels R¹ désigne un groupe alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C₁₄-C₃₀; R² désigne un groupe galactosyle ou sulfogalactosyle; et R³ désigne un groupement -CH=CH-(CH₂)₁₂-CH₃.
- [0292] On peut également utiliser les composés pour lesquels R¹ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C₁₂-C₂₂ ; R² désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle et R³ désigne un radical hydrocarboné en C₁₂-C₂₂, saturé ou insaturé et de préférence un groupement -CH=CH-(CH₂)₁₂-CH₃.
- [0293] 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-béhénoylamino-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-béhénoyldihydrosphingosine, 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.
- [0294] 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.
- [0295] On peut également utiliser des beurres.
- [0296] 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.
- [0297] 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)).
- [0298] 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 (*As-trocaryum murumuru*), le beurre de Kokum (*Garcinia Indica*), le beurre d'Ucuuba (*Virola 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.

- [0299] Le beurre de karité constitue un exemple de beurre préféré.
- [0300] De manière connue, le beurre de karité est extrait des fruits (aussi appelés « amandes » ou « noix ») de l'arbre Butyrospemim Parkii. Chaque fruit contient entre 45 et 55% de matière grasse que l'on extrait et que l'on raffine généralement.
- [0301] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras liquides de préférence choisis parmi les huiles végétales, les esters gras liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones aminées et leurs mélanges. Plus préférentiellement, ils sont choisis parmi 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, les silicones aminées telles que les amodiméthicones et les silicones bis-aminées, et leurs mélanges.
- [0302] Selon un mode de réalisation préféré, la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs corps gras liquides.
- [0303] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention, la teneur totale du ou des corps gras 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%, encore mieux de 3 à 9%, en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0304] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention, la teneur totale du ou des corps gras 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 %, encore mieux de 3 à 9 %, voire de 3 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0305] *Polymère(s) cationique(s)*
La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs polymères ca-

tioniques.

- [0306] 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.
- [0307] Les polymères cationiques ne sont de préférence pas siliconés (ne comprennent pas de motif Si-O).
- [0308] 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.
- [0309] De préférence les polymères cationiques selon l'invention ne comprennent pas de groupement anionique ni de groupement ionisable en groupement anioniques.
- [0310] Les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés ont de préférence une masse molaire moyenne en poids (M_w) comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.
- [0311] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement :
- [0312] (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.

[0313] 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'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.

[0314] 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.

[0315] (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.

[0316] 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 ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

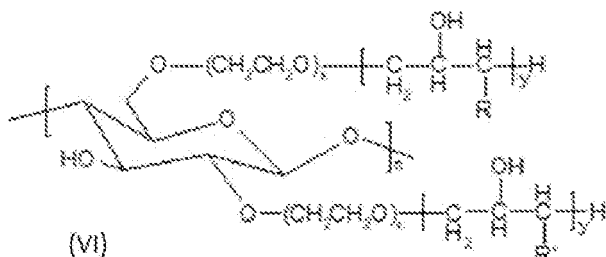
[0317] Les copolymères de cellulose cationiques ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, sont décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, et on peut citer les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses 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.

[0318] 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.

[0319] 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.

[0320] Préférentiellement, on peut citer les hydroxyéthylcelluloses de formule (VI) :



dans laquelle :

- R représente un groupement ammonium $R_aR_bR_cN^+-$, 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 $R'_aR'_bR'_cN^+-$, 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.

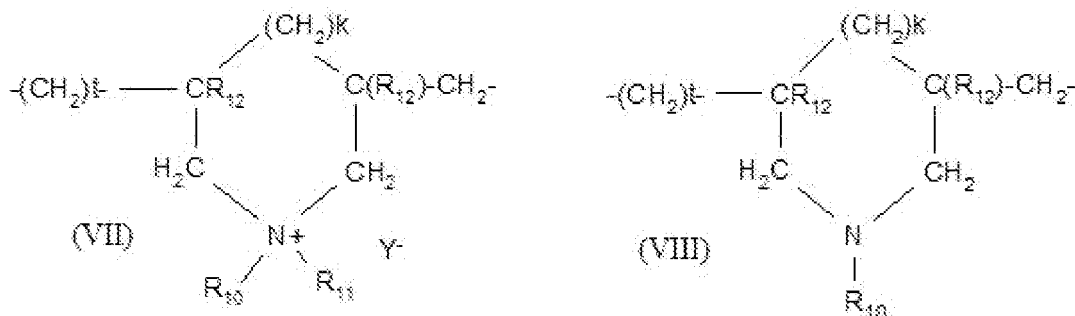
[0321] De préférence, dans la formule (VI), au moins l'un des radicaux R_a , R_b , R_c , R'_a , R'_b , R'_c représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_8 à C_{30} ; mieux en C_{10} à C_{24} , voire en C_{10} à C_{14} ; on peut en particulier citer le radical dodécyle (C_{12}). De préférence, le ou les autres radicaux représentent un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_4 , notamment méthyle.

- [0322] 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.
- [0323] 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'^- .
- [0324] Encore mieux, R' peut être un groupement $-N^+(C_{12}H_{25})(CH_3)_2$, Q'^- .
- [0325] Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.
- [0326] 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.
- [0327] On peut également citer les hydroxyéthylcelluloses de formule (VI) dans lesquels R représente l'halogénure de triméthylammonium et R' représente l'halogénure de diméthyl dodécylammonium, préférentiellement R représente le chlorure de triméthylammonium $Cl^-(CH_3)_3N^+$ et R' représente du chlorure de diméthyl dodécylammonium $Cl^-(CH_3)_2(C_{12}H_{25})N^+$. 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.
- [0328] 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).
- [0329] 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.

- [0330] (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.
- [0331] (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 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 alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisés.
- [0332] (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-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène 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.
- [0333] (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.

[0334] (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) :

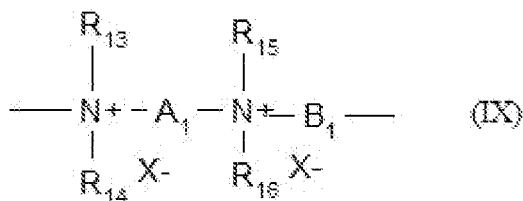


formules (VII) et (VIII), dans lesquelles :

- 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.

[0335] 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".

[0336] (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 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 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 ;

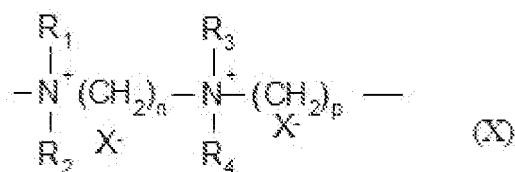
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

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 : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

[0337] 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.

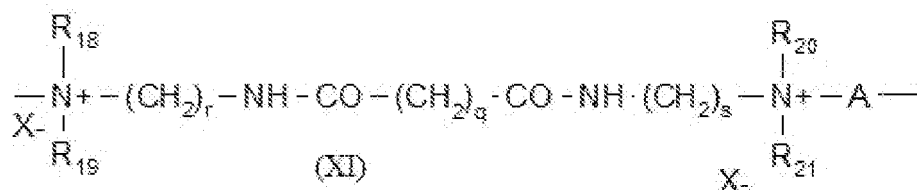
[0338] On peut citer plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (X) :



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.

[0339] 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).

[0340] (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 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$.

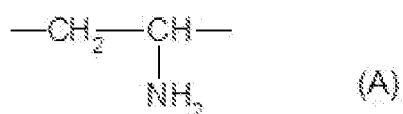
[0341] On peut par exemple citer les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

[0342] (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.

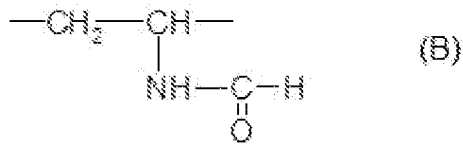
[0343] (11) les polyamines comme le Polyquart® H vendu par COGNIS, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

[0344] (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 :



- [0345] 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.
- [0346] 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).
- [0347] Ces polymères peuvent être obtenus par exemple par hydrolyse partielle du polyvinylformamide. Cette hydrolyse peut se faire en milieu acide ou basique.
- [0348] 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.
- [0349] 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.
- [0350] 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.
- [0351] De préférence, la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs polymères cationiques.
- [0352] Plus préférentiellement, la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs polymères cationiques 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.
- [0353] Encore préférentiellement, la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs polymères cationiques 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 parmi les mélanges de gommes de galactomannanes cationiques et de cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, mieux encore parmi les mélanges de gommes de guar cationiques

et les copolymères de sels (par exemple chlorure) de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.

[0354] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention, la teneur totale du ou des polymères cationiques 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.

[0355] 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.

[0356] *Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s)*

La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

[0357] 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.

[0358] On peut citer en particulier les alkyl(C₈-C₂₀)bétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)sulfobétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₁-C₆)bétaïnes, les alkyl(C₈-C₂₀)-amidalkyl(C₁-C₆)sulfobétaïnes, et leurs mélanges.

[0359] 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 :

[0360] $R_a\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{R}_b)(\text{R}_c)\text{-CH}_2\text{COO}^-, \text{M}^+, \text{X}^-$ (III)

formule (III), dans laquelle :

- R_a représente un groupe alkyle ou alcényle en C₁₀ à C₃₀ dérivé d'un acide R_aCOOH, 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(C₁-C₄)sulfates, alkyl(C₁-C₄)- ou alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates, en particulier méthylsulfate et éthylsulfate ; ou alors M⁺ et X⁻ sont absents ;

[0361] R_a'-CONHCH₂CH₂-N(B)(B') (IV)

formule (IV), dans laquelle :

- B représente le groupe -CH₂CH₂OX' ;
- B' représente le groupe -(CH₂)_zY', avec z = 1 ou 2 ;
- X' représente le groupe -CH₂COOH, -CH₂-COOZ', -CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂-COOZ', ou un atome d'hydrogène ;
- Y' représente le groupe -COOH, -COOZ', -CH₂CH(OH)SO₃H ou le groupe CH₂CH(OH)SO₃-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 C₁₀ à C₃₀ d'un acide R_a'-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 C₁₇ et sa forme iso, un groupe en C₁₇ insaturé.

[0362] 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.

[0363] A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé par la société RHODIA sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré.

[0364] On peut aussi utiliser des composés de formule (V) :



formule (V), dans laquelle :

- Y'' représente le groupe -COOH, -COOZ'', -CH₂-CH(OH)SO₃H ou le groupe CH₂CH(OH)SO₃-Z'' ;
- R_d et R_e, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁ à C₄ ;
- 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 C₁₀ à C₃₀ d'un acide R_a''-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.

[0365] 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.

[0366] Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

[0367] Parmi les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise avantageusement les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, telles que la cocobétaine, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines, telles que la cocamidopropylbétaine, les alkyl(C₈-C₂₀)amphoacétates, les alkyl(C₈-C₂₀)amphodiacétates et leurs mélanges ; et de préférence les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et leurs mélanges.

[0368] Préférentiellement, le ou les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi les alkyl(C₈-C₂₀)bétaines, les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et leurs mélanges, et mieux encore parmi les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et leurs mélanges.

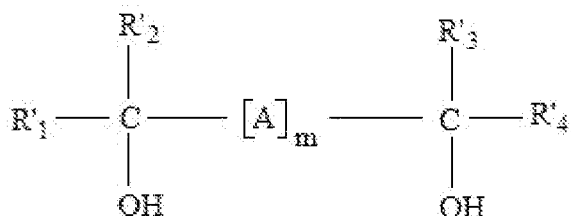
[0369] De préférence la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

[0370] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement 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.

[0371] *Polyol(s)*

La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs polyols.

[0372] 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.

- [0373] Le ou les polyols sont de préférence choisis 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.
- [0374] 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. Selon ce mode de réalisation, le ou les polyols sont avantageusement 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).
- [0375] 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.
- [0376] 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.
- [0377] 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.
- [0378] Avantageusement, le ou les polyols 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 ou les polyols sont choisis parmi la glycerine, le propylène glycol ou le dipropylène glycol, et leurs mélanges.

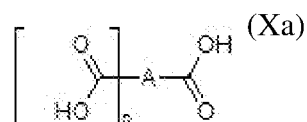
[0379] De préférence la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs polyols.

[0380] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention, la teneur totale du ou des polyols 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.

[0381] *Acide(s) carboxylique(s)*

La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs acides carboxyliques en C₁₋₆.

[0382] Le ou les acides carboxyliques en C₁₋₆ 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.

[0383] 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.

[0384] 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 C_1-C_6 , en particulier en C_2-C_4 , di- ou trivalent, ou un groupe alkyle en C_1-C_6 , en particulier en C_2-C_4 , di- ou trivalent substitué par un groupe OH.

- [0385] Encore plus préférentiellement, l'acide ou les acides carboxyliques en C_{1-6} 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.
- [0386] De préférence la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs acides carboxyliques en C_{1-6} .
- [0387] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention, la teneur totale du ou des acides carboxyliques en C_1-C_6 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.
- [0388] *Agent(s) antimottant(s)*
La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs agents antimottants.
- [0389] Par « agent antimottant », on entend au sens de la présente invention un lubrifiant jouant le rôle d'agent anti-mottage.
- [0390] Le ou les lubrifiants utilisables sont différents des polymères cationiques définis ci-avant.
- [0391] 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.
- [0392] 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.

- [0393] 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.
- [0394] De préférence la composition solide selon l'invention comprend un ou plusieurs agents antimottants.
- [0395] Lorsqu'ils sont présents dans la composition solide contenue dans l'article de conditionnement 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.
- [0396] La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre de l'eau.
- [0397] De préférence la teneur en eau est inférieure ou égale à 20% en poids, préférentiellement inférieure ou égale à 15%, mieux inférieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0398] 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.
- [0399] 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.
- [0400] Additifs

La composition solide selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des composés de l'invention et parmi lesquels on peut citer les polymères anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les tensioactifs anioniques et non ioniques, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéiques, les hydrolysats de protéines, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents solubilisants, les agents acidifiants, les agents alcalins, les agents épaississants minéraux ou organiques, notamment les agents épaississants polymériques, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, et les agents conservateurs.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la com-

position.

- [0401] 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.
- [0402] 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.
- [0403] 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.
- [0404] Avantageusement, l'article de conditionnement comprend de 1 à 8 g, de préférence de 2 à 6 g de composition solide ; et de 0,1 à 1 g, de préférence de 0,2 à 0,7 g d'enveloppe.
- [0405] La composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention peut être une composition de soin, notamment capillaire, tel qu'un après-shampooing.
- [0406] Dans un premier mode de réalisation, la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention comprend :
 - un ou plusieurs amidons phosphatés, tels que définis précédemment,
 - un ou plusieurs amidons additionnels, différents des amidons phosphatés, tels que définis précédemment,
 - éventuellement un ou plusieurs composés choisis parmi les tensioactifs cationiques, les corps gras, les polyols et leurs mélanges.
- [0407] Dans un autre mode de réalisation, la composition solide contenue dans l'article de conditionnement selon l'invention comprend :
 - un ou plusieurs amidons phosphatés, tels que définis précédemment
 - un ou plusieurs acides carboxyliques en C₁₋₆,
 - éventuellement un ou plusieurs composés choisis parmi les polymères cationiques, les tensioactifs amphotères, les polyols et leurs mélanges.
- [0408] La présente invention a en outre pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, notamment 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.
- [0409] Ce procédé de traitement cosmétique peut en particulier être un procédé de soin des matières kératiniques, notamment fibres kératiniques, en particulier des cheveux.
- [0410] 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 matières kératiniques, notamment fibres kératiniques,
- iii) éventuellement laisser poser,
- iv) rincer lesdites matières kératiniques, notamment fibres kératiniques, et
- v) éventuellement sécher lesdites matières kératiniques, notamment fibres kératiniques.

[0411] De préférence, la composition apte à solubiliser l'enveloppe est de l'eau ou une composition aqueuse.

[0412] 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.

[0413] A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement les alcanols 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.

[0414] 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.

[0415] 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.

[0416] 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.

[0417] 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.

[0418] La présente invention a enfin pour objet l'utilisation d'un article de conditionnement tel que défini ci-avant pour le lavage et/ou le conditionnement des matières kéra-

tiniques, notamment des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0419] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemple

[0420] *Enveloppe de l'article de conditionnement*

On prépare une enveloppe composée de deux couches A et B formant un film unitaire selon la présente invention. La couche A comprend de la pulpe de bois et de la carboxyméthyl cellulose. La couche B comprend polymères d'alcool vinylique (PVOH).

[0421] Les caractéristiques des couches et du film sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

[0422] [Tableaux1]

	Epaisseur	Grammage	Prise en eau	Force à la rupture	Temps de rupture à 10°C*
Couche A (pulpe de bois et carboxyméthyl cellulose)	65 µm	30 g/m ²	2,9%	61 N	-
Couche B (PVOH)	15µm	20 g/m ²	4%	13 N	-
Film (A+B)	80 µm	-	-	-	Rupture : 4 secondes

[0423] *déterminé selon la procédure décrite dans "Standard Test Method for Solubility of MonoSol® Water Soluble Film when contained within a Plastic Holder" (MSTM-205)

[0424] *Composition d'après-shampooing*

Les compositions C (selon l'invention) et C' (comparative) ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées, à moins d'une autre indication, en pourcentage massique de matière active par rapport au poids total de la composition dans le tableau ci-dessous :

[0425] [Tableaux2]

	Composition C (invention)	Composition C' (comparative)
Eau	7	7
Chlorure de b��h��ntrimonium	2,4	2,4
Cocamidopropyl betaine	0,2	0,2
Glycérine	3,0	3,0
Huile de soja	1,0	1,0
Myristate d'isopropyle	2,0	2,0
Huile de tournesol	0,5	0,5
Coco caprylate/caprate	0,5	0,5
Huile de beurre de karité	3,0	3,0
Chlorure de sodium	0,5	0,5
Parfum	3,5	3,5
Alcool isopropylique	0,5	0,5
Chlorure d'hydroxypropyl guar hydroxypropyltrimonium	0,8	0,8
Phosphate de diamidon	10	-
Amidon de maïs (Zea mays (corn) starch)	Qs 100	Qs 100
Carbonate de magnésium	7	7
Acide citrique	14,8	14,8

[0426] 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. Enfin, 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.

[0427] Les compositions C et C' sous forme de poudre ont été conditionnées chacune dans une enveloppe composée de deux couches (1) et (2) formant un film unitaire, à raison de 0.35g de poudre et 0.02g (94% de poudre + 6% de papier). La couche (1) comprend de la pulpe de bois et de la carboxyméthyl cellulose. La couche (2) comprend un polymère d'alcool vinylique (PVA).

[0428] En présence d'eau, l'article de conditionnement comprenant la composition C selon

l'invention (i.e. comprenant un amidon phosphaté) se délite plus facilement que l'article de conditionnement comprenant la composition comparative C' (i.e. ne comprenant pas d'amidon phosphaté). Aucun grumeau n'a été observé sur les cheveux avec l'article de conditionnement comprenant la composition C, contrairement à l'article de conditionnement comprenant la composition comparative C'.

Revendications

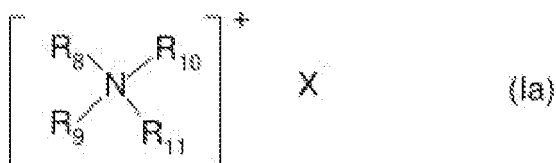
- [Revendication 1] Article de conditionnement comprenant :
- une enveloppe définissant au moins une cavité, l'enveloppe étant composée d'au moins deux couches assemblées entre elles afin de ne former qu'un seul film unitaire,
 - la première couche comprenant au moins 60% en poids, par rapport au poids total de la première couche, d'un ou plusieurs composés choisis parmi les polymères cellulosiques, les fibres végétales et leurs mélanges, et
 - la deuxième couche comprenant au moins 75% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche, d'un ou plusieurs polymères d'alcool vinylique,
 - une composition solide comprenant un ou plusieurs amidons phosphatés,
- étant entendu que ladite composition solide se trouve dans au moins une des cavités définies par l'enveloppe.
- [Revendication 2] Article de conditionnement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composés choisis parmi les polymères cellulosiques, les fibres végétales et leurs mélanges sont choisis parmi la pulpe de bois, les carboxyméthylcelluloses, ainsi que leurs sels de sodium, et leurs mélanges.
- [Revendication 3] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les composés choisis parmi les polymères cellulosiques, les fibres végétales et leurs mélanges sont présents dans la première couche en une teneur supérieure ou égale à 70% en poids, de préférence supérieure ou égale à 75% en poids, plus préférentiellement supérieure ou égale à 80% en poids, plus préférentiellement encore supérieure ou égale à 90% en poids et mieux supérieure ou égale à 95% en poids, par rapport au poids total de la première couche.
- [Revendication 4] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polymères d'alcool vinylique sont issus de l'hydrolyse totale ou partielle de polymères d'acétate de vinyle.
- [Revendication 5] Article de conditionnement selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le taux d'hydrolyse des polymères d'acétate de vinyle est supérieur ou égal à 75%, de préférence supérieur ou égal à

80%.

- [Revendication 6] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les polymères d'alcool vinylique sont présents dans la deuxième couche en une teneur supérieure ou égale à 80% en poids, de préférence supérieure ou égale à 85% en poids, plus préférentiellement supérieure ou égale à 90% en poids, plus préférentiellement encore supérieure ou égale à 95% en poids, par rapport au poids total de la deuxième couche.
- [Revendication 7] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche et/ou la deuxième couche comprennent en outre un ou plusieurs plastifiants, notamment choisis parmi les polyols.
- [Revendication 8] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première couche et/ou la deuxième couche comprennent en outre une ou plusieurs charges.
- [Revendication 9] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio entre le poids de la première couche et le poids de la deuxième couche va de 25/75 à 75/25, de préférence de 30/70 à 70/30, plus préférentiellement de 35/65 à 65/35, plus préférentiellement encore de 45/55 à 55/45.
- [Revendication 10] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième couche est adhésive.
- [Revendication 11] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les amidons phosphatés sont choisis parmi les phosphates de diamidon.
- [Revendication 12] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur totale du ou des amidons phosphatés va de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, préférentiellement de 2 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 13] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition solide comprend en outre un ou plusieurs amidons additionnels, de préférence choisis parmi les amidons non modifiés, préférentiellement parmi l'amidon de maïs, l'amidon de pomme de terre, l'amidon de riz et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition solide comprend en outre un ou plusieurs tensioactifs cationiques, de préférence choisis

parmi :

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

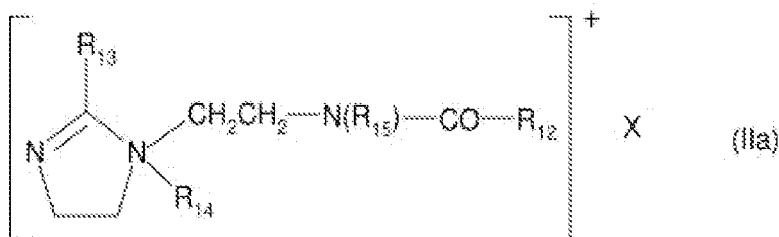


dans laquelle :

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,

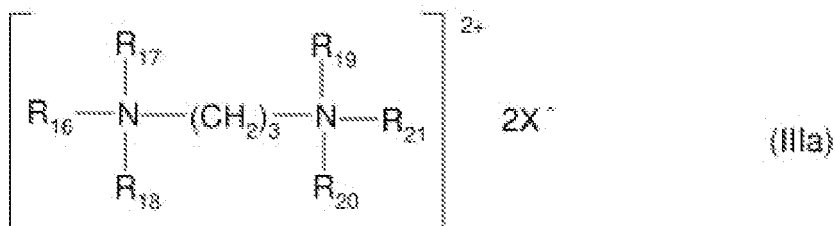
R_{13} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,

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

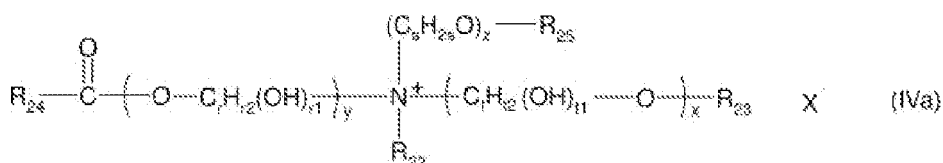
éventuellement hydroxylé et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène,

- 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 $r2 + r1 = 2r$ et $t1 + t2 = 2t$, 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 C_6-C_{30} , 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 15] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition solide comprend en outre un ou plusieurs corps gras, de préférence choisis parmi les corps gras liquides, préférentiellement choisis parmi les huiles végétales, les esters gras liquides d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones aminées et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi 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, les silicones aminées telles que les amodiméthicones et les silicones bis-amminées, et leurs mélanges.

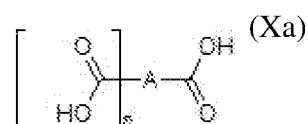
[Revendication 16] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition solide comprend en outre un ou plusieurs polymères cationiques, de préférence choisis parmi les polysaccharides cationiques, les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les mélanges de gommes de galactomannanes cationiques et de cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, mieux encore parmi les mélanges de gommes de guar cationiques et les copolymères de sels (par exemple chlorure) de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.

[Revendication 17] Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition solide 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, préférentiellement parmi les alkyl(C₈-C₂₀)amidoalkyl(C₃-C₈)bétaines et leurs mélanges.

[Revendication 18]

Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition solide 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 19]

Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition solide comprend :

- un ou plusieurs amidons phosphatés,
- un ou plusieurs amidons additionnels, différents des amidons phosphatés,
- éventuellement un ou plusieurs composés choisis parmi les tensioactifs cationiques, les corps gras, les polyols et leurs mélanges.

[Revendication 20]

Article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la composition solide comprend :

- un ou plusieurs amidons phosphatés,
- un ou plusieurs acides carboxyliques en C₁₋₆,
- éventuellement un ou plusieurs composés choisis parmi les polymères

- cationiques, les tensioactifs amphotères, les polyols et leurs mélanges.
- [Revendication 21] 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 selon l'une quelconque des revendications précédentes, 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 matières kératiniques, notamment fibres kératiniques,
 - iii) éventuellement laisser poser,
 - iv) rincer lesdites matières kératiniques, notamment fibres kératiniques, et
 - v) éventuellement sécher lesdites matières kératiniques, notamment fibres kératiniques.
- [Revendication 22] Utilisation d'un article de conditionnement selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour le soin des matières kératiniques, notamment 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 910886
FR 2211142

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	FR 3 037 792 A1 (OREAL [FR]) 30 décembre 2016 (2016-12-30)	1-22	A61K8/02 A61K8/73
Y	* revendications 1, 2, 5, 6, 16, 21, 27 * * page 19, lignes 4-9 * * page 21, lignes 17-20 * -----	1-22	A61K8/34 A61K8/84 A61K8/49 A61K8/92
Y	US 2017/152465 A1 (SUTHERLAND III CHARLES T [US] ET AL) 1 juin 2017 (2017-06-01) * alinéa [0008]; revendications 1-3; figure 6 * -----	1-22	A61K8/9783 A61K8/891 A61Q5/00
Y	US 2022/323306 A1 (BRADT KAILEY R [US]) 13 octobre 2022 (2022-10-13) * alinéas [0003], [0008], [0047]; tableau 2 * -----	1-22	
Y	FR 3 117 030 A1 (OREAL [FR]) 10 juin 2022 (2022-06-10) * alinéas [0008], [0009], [0012] - [0014], [0018], [0091], [0096], [0326], [0334]; revendications 15, 16; exemples 1, 3 * -----	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	EP 1 379 215 B1 (ORÉAL L [FR]) 16 septembre 2015 (2015-09-16) * alinéas [0010] - [0012], [0023] * * revendications; exemples * -----	1-22	A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 juin 2023		Perrone Dunet, S	
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	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211142 FA 910886**

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 **22-06-2023**
 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
FR 3037792 A1	30-12-2016	FR 3037792 A1	30-12-2016
		WO 2016207346 A1	29-12-2016

US 2017152465 A1	01-06-2017	AUCUN	

US 2022323306 A1	13-10-2022	US 2022323306 A1	13-10-2022
		WO 2022212808 A1	06-10-2022

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

EP 1379215 B1	16-09-2015	EP 1379215 A1	14-01-2004
		ES 2553797 T3	11-12-2015
		FR 2822683 A1	04-10-2002
		JP 4053429 B2	27-02-2008
		JP 2004527521 A	09-09-2004
		US 2004105833 A1	03-06-2004
		WO 02078654 A1	10-10-2002
