(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 857 583**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **03 08671**

(51) Int Cl[7] : **A 61 K 7/11**

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 16.07.03.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 21.01.05 Bulletin 05/03.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

(72) **Inventeur(s) :** ROLLAT CORVOL ISABELLE et SAMAIN HENRI.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** L'OREAL.

(54) COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMERE CONDUCTEUR ET AU MOINS UN POLYMERE FILMIFIABLE, PROCEDE LA METTANT EN OEUVRE ET UTILISATION.

(57) L'invention concerne une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, (a) au moins un polymère filmifiable, (b) au moins un polymère conducteur, de préférence comprenant au moins une unité répétitive de type des anilines, pyrroles, thiophènes ou bisthiophènes, furanes, para-phénylène-sulfures, paraphénylène vinylènes, indoles, amides aromatiques, hydrazides aromatiques, azométhines aromatiques, esters aromatiques particuliers.

Elle concerne de plus un procédé mettant en oeuvre une telle composition ainsi que l'utilisation de cette composition comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure.

FR 2 857 583 - A1

COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE CONDUCTEUR ET AU MOINS UN POLYMERE FILMIFIABLE, PROCEDE LA METTANT EN ŒUVRE ET UTILISATION

L'invention concerne une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère conducteur et au moins un polymère filmifiable. Elle concerne également un procédé de traitement de fibres kératiniques mettant en œuvre la composition précitée, ainsi que l'utilisation de cette dernière comme base pour des produits capillaires coiffants et/ou fixants.

La présente invention a plus particulièrement trait au domaine des traitements de fibres kératiniques, de préférence humaines telles que notamment les cheveux.

La plupart des traitements appliqués aux fibres kératiniques, comme notamment les procédés de coloration, de décoloration ou encore de déformation permanente ont des conséquences importantes sur les caractéristiques des fibres, et notamment sur leur brillance. Ainsi, à la suite de traitements répétés, il n'est pas rare de constater que les fibres traitées deviennent plus ou moins ternes, et cela malgré les améliorations qui ont été apportées aux procédés mis en œuvre.

Afin de compenser ces effets négatifs, et dans le but d'apporter de la brillance aux cheveux, il est connu d'utiliser par exemple des substances hydrophobes lubrifiantes, telle que des huiles ou des cires organiques ou des silicones.

Toutefois, l'effet de brillance obtenu manque d'intensité et donne en général aux fibres, un aspect artificiel.

De plus, ces compositions apportent aux fibres, un toucher gras ou collant non souhaité.

La présente invention a donc pour but de proposer des compositions qui apportent aux fibres kératiniques traitées un aspect brillant sans les inconvénients rencontrés avec les compositions classiques.
Par ailleurs, dans certains cas, la composition selon l'invention peut apporter de la couleur aux fibres kératiniques sur lesquelles elle est appliquée.

La présente invention a ainsi pour premier objet une composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,
(a) au moins un polymère filmifiable,
(b) au moins un polymère conducteur.

L'invention concerne de plus un procédé de traitement des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement des cheveux, avec une composition selon l'invention dans lequel on applique sur les fibres sèches ou humides, la composition selon l'invention, puis on sèche ou on laisse sécher les fibres.

Elle a enfin pour objet l'utilisation de la composition comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure.

La composition selon l'invention apporte aux fibres, et de façon uniforme, notamment une brillance plus intense, plus naturelle, et plus esthétique qu'avec les moyens de l'art antérieur.

Par ailleurs, lorsque les polymères conducteurs présents dans la composition selon l'invention absorbent dans le spectre visible, on obtient simultanément un effet optique, comme de la brillance, et de la couleur.

Enfin, les fibres traitées avec la composition selon l'invention présente un toucher doux, non gras.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suivent.

Au sens de la présente invention, le terme effet optique recouvre des effets de brillance, de couleur, métallique, goniochromatique, moiré, fluorescent, thermochrome, électrochrome.

Par ailleurs, et plus particulièrement, il est à noter que la brillance correspond à l'intensité lumineuse réfléchie sous un angle α lorsque la mèche de cheveux est éclairée sous un angle $-\alpha$. L'angle α classiquement utilisé pour mesurer cette réflexion spéculaire, autrement dit la brillance, est égal à 20°. Cet apport de brillance peut être mesuré par

utilisation d'un brillancemètre comme il est par exemple décrit dans la norme ISO 2813 - 1994 de l'AFNOR (août 1994, rectificatif février 1997).

Polymères conducteurs

Selon la présente invention, on entend par "polymère conducteur" une structure moléculaire dans laquelle le ou les monomères présentent une forte délocalisation électronique et dont la disposition dans le squelette du polymère permet aux orbitales π de se recouvrir. Cette caractéristique chimique se traduit par un phénomène de conduction électrique qui s'accompagne ou non d'un phénomène d'absorption dans le spectre UV-visible, voire dans l'infrarouge.

Par polymère conducteur absorbant dans le visible, on entend au sens de la présente invention, tout polymère conducteur présentant une absorbance non nulle dans le domaine de longueur d'ondes allant de 400 à 800 nm, même si les maxima d'absorption du polymère se situent en dehors de cette gamme.

Les polymères conducteurs mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont des polymères conducteurs solubles ou dispersibles dans le milieu cosmétique approprié à l'application.

On dit que le polymère est soluble dans le milieu lorsqu'il forme un liquide limpide isotrope à 25°C dans le milieu comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant ; ceci étant obtenu dans tout ou partie d'une gamme de concentration comprise entre 0,01 et 50 % en poids de polymère conducteur.

De façon préférée, les polymères conducteurs mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont des polymères conducteurs solubles ou dispersibles dans un milieu aqueux, avantageusement dans l'eau.

On dit que le polymère est dispersible dans le milieu comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant si, à 0,01% en poids, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

Il est à noter que de manière avantageuse, ces polymères ne nécessitent pas l'emploi d'un agent dispersant.

De préférence, les polymères conducteurs se présentent sous une forme soluble dans le milieu de la composition.

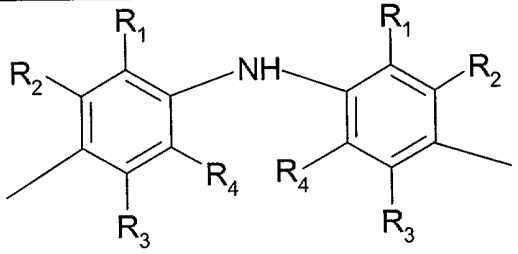
De plus, les polymères présentent de manière avantageuse, une conductivité comprise entre 10^{-5} et 5.10^{5} siemens/cm, plus particulièrement comprise entre 10^{-3} et 10^{5} siemens/cm, et de préférence comprise entre 10^{-1} et 10^{4} siemens/cm.
La conductivité est mesurée à l'aide d'un générateur de courant (RM2 Test Unit commercialisé par la société Jandel) muni d'une tête de mesure dite quatre pointes (Universal four-point probes commercialisé par la société Jandel). Les quatre pointes alignées et distantes du même espacement d sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide de la source de courant créant ainsi une variation de potentiel. La tension U est mesurée entre les deux pointes internes reliées au voltmètre du générateur de courant.

Dans cette configuration la conductivité de l'échantillon exprimée en S/cm est donnée par l'expression suivante :
$\sigma = (K \times I) / (U \times e)$
Avec :
K coefficient dépendant de la position des contacts sur la surface de l'échantillon.
Lorsque les pointes sont alignées et équidistantes, K est égal à : $\Pi / \log(2)$
I : valeur du courant injecté exprimé en ampères
U : valeur de la tension mesurée exprimée en volts
e : épaisseur de l'échantillon exprimée en cm

Cette expression ne peut être utilisée que lorsque l'épaisseur du matériau est négligeable devant la distance d existant entre deux pointes ($e/d < 0,25$). Pour obtenir des épaisseurs suffisamment faibles et ainsi pouvoir calculer la conductivité du matériau, il est préconisé de réaliser la mesure sur un support non conducteur (par exemple, une lame de verre) recouvert du matériau à analyser obtenu par évaporation d'une solution diluée. Afin d'améliorer l'homogénéité du revêtement à analyser, il est également préconisé d'utiliser la technique de dépôt dite du spin coating.

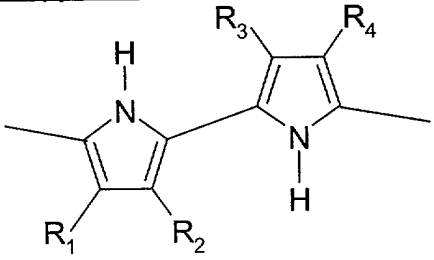
Selon un mode de réalisation particulier, les polymères conducteurs présents dans la composition sont choisis parmi les polymères comprenant au moins une unité répétitive de formules suivantes :

les anilines de structure (I) suivante :

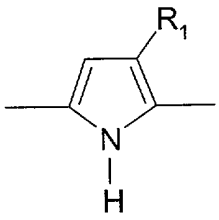


(I)

les pyrroles de structure (IIa) et (IIb) suivantes :

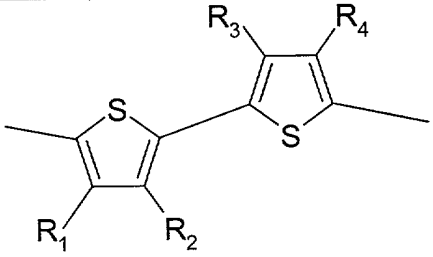


(IIa)

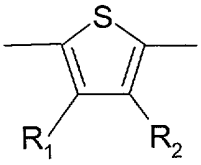


(IIb)

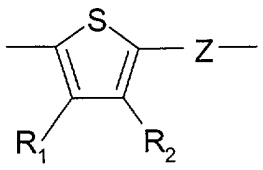
les thiophènes ou bisthiophènes de formules (IIIa), (IIIb) et (IIIc) suivantes :



(IIIa)

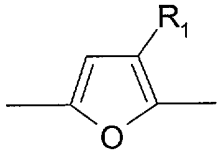


(IIIb)



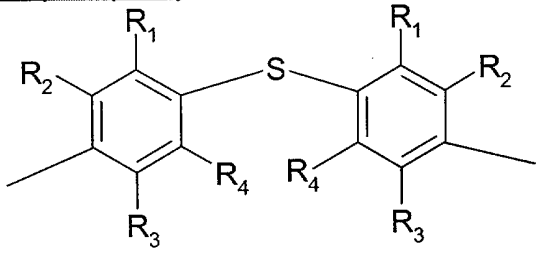
(IIIc)

les furanes de formule (IV) suivante :



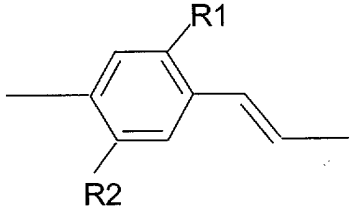
(IV)

les *para*-phénylène-sulfure de structure (V) suivante :



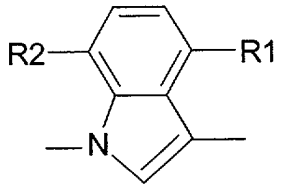
(V)

les paraphénylène vinylène de formule (VI) suivante :



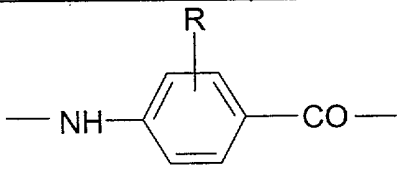
(VI)

les indoles de formule (VII) suivante :

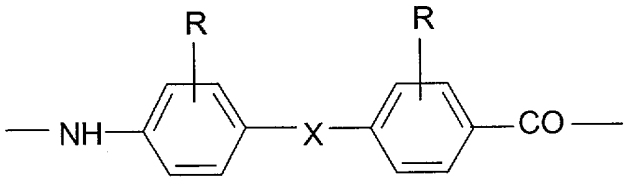


(VII)

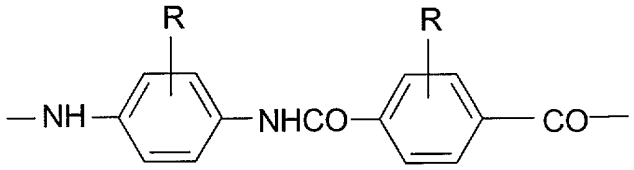
les amides aromatiques de formules suivantes (VIIIa), (VIIIb), (VIIIc), (VIIId) :



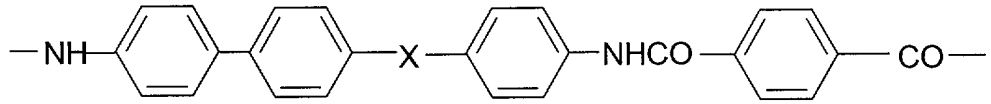
(VIIIa)



(VIIIb)

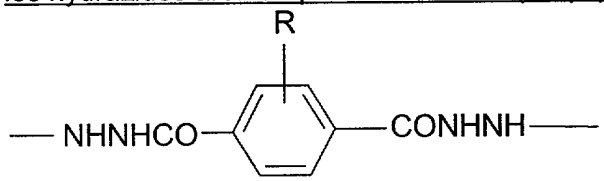


(VIIIc)

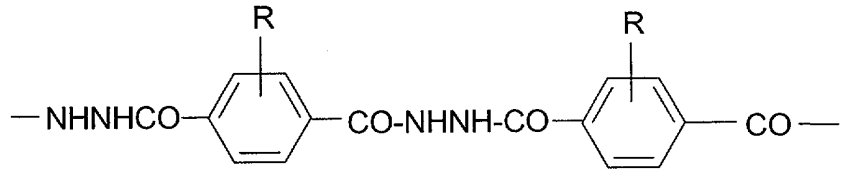


(VIIId)

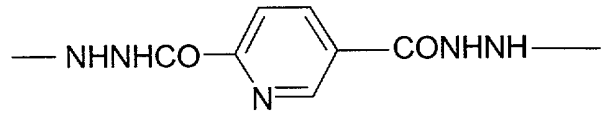
les hydrazides aromatiques de formules (IXa), (IXb) et (IXc) suivantes :



(IXa)

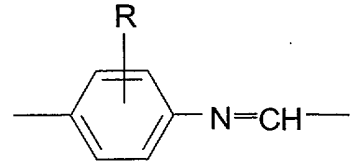


(IXb)

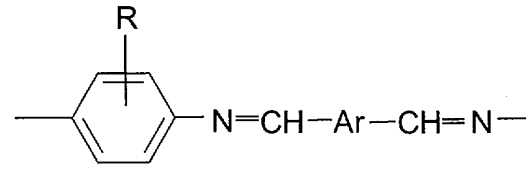


(IXc)

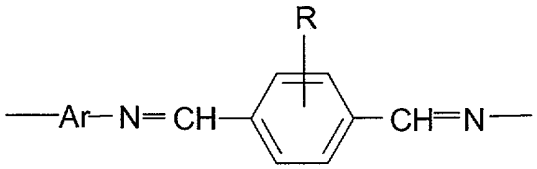
les azométhines aromatiques de formules (Xa), (Xb) et (Xc) suivantes :



(Xa)

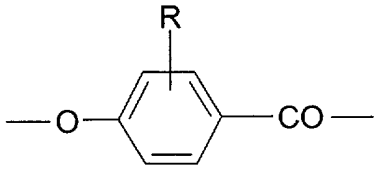


(Xb)

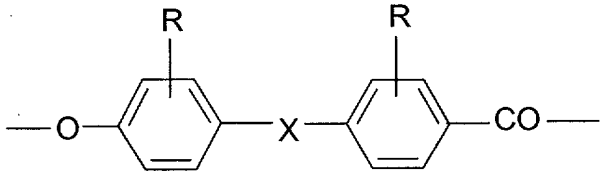


(Xc)

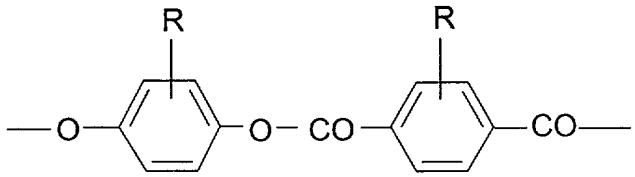
les esters aromatiques de formules (XIa), (XIb) et (XIc) suivantes :



(XIa)



(XIb)



(XIc)

formules (I) à (XI) dans lesquelles :

n varie de 5 à 10000, notamment de 5 à 1000, plus particulièrement de 10 à 1000 et de préférence de 20 à 700,

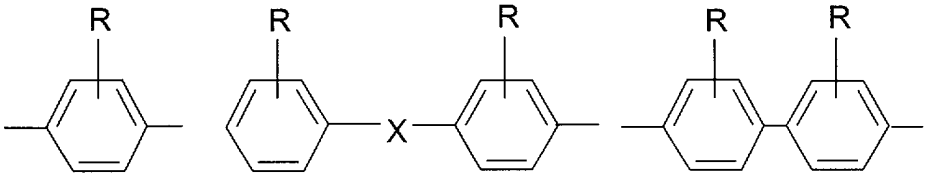
les radicaux R, R_1 à R_4 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe formé par l'hydrogène, un radical -R', -OR', -COOR', -OCOR', avec R' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{20}, un atome d'halogène, un radical nitro, un radical cyano, un radical alkylcyano, et des groupements solubilisants ;

Ar représente un radical comprenant un radical monoaromatique ou polyaromatique

X = -NHCO-, -O-, -S-, $-SO_2-$, -N=N-, $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, -CH=CH-, -CH=N- ;

Z = $-CH=CH-$ ou $-C\equiv C-$.

Plus particulièrement, Ar représente au moins un radical choisi parmi les suivants :



;

Par groupement solubilisant, on entend au sens de la présente invention, un groupement qui assure la solubilisation de ladite molécule dans le milieu cosmétique, de façon que le polymère présente un caractère conducteur après séchage de la composition.

Les groupements solubilisants sont de préférence choisis dans le groupe formé par :

- un radical carboxylique (-COOH), carboxylate (-COO-M+ avec M représentant un métal alcalin comme le sodium, le potassium, un métal alcalino-terreux, une amine organique telle que une amine primaire, secondaire ou tertiaire, une alcanolamine, un acide aminé),
- un radical sulfonique (-SO_3H), sulfonate (-$SO_3^-M^+$, M ayant la même définition que ci-dessus),
- un radical amine primaire, secondaire, tertiaire,
- un radical ammonium quaternaire tel -$NR'_3^+ Z^-$ avec Z= Br, Cl, alkyl(C_1-C_4)-OSO_3 et R' alkyles identiques ou non, linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{20}, ou formant un hétérocycle avec l'azote pour deux d'entre eux,
- un radical hydroxyle,
- un radical polyoxyde d'alcène en C_2-C_3.

Les fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques peuvent ou non être neutralisées par une base, telle que l'hydroxyde de sodium, l'amino-2 méthyl-2 propanol, la triéthylamine ou encore la tributylamine.
Les radicaux amines peuvent ou non être neutralisés par un acide minéral, tel que l'acide chlorhydrique, ou par un acide organique, tel que les acides acétique ou lactique, par exemple.

En outre, il est à noter que lesdits radicaux solubilisants peuvent être reliés au cycle par l'intermédiaire d'un groupement espaceur tel que par exemple un radical -R"-, -OR"-, -OCOR"- ou encore -COOR"- avec R" représentant un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1-C_{20}, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tels que l'oxygène par exemple.

De préférence les radicaux R, R_1 à R_4 identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, R', -OR', -OCOR', -COOR' avec R' présentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6, et parmi les groupements solubilisants suivants, neutralisés ou non :

-COOH, -CH_2COOH, -CH_2OH, -$(CH_2)_6OH$, -$(CH_2)_3SO_3H$, -$O(CH_2)_3SO_3H$, -$O(CH_2)_3N(CH_2CH_3)_2$, -$[(CH_2)_2O]_xCH_2CH_2OH$, -$[(CH_2)_2O]_xCH_2CH_2OCH_3$ avec x nombre moyen compris entre 0 et 200.

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère conducteur mis en œuvre comporte au moins un groupement solubilisant par unité répétitive. Ainsi, de préférence, au moins un radical parmi R, R_1 à R_4 désigne un groupement solubilisant.

De préférence, le polymère conducteur est soluble dans le milieu de la composition.

Les polymères conducteurs présents dans la composition selon l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et décrits notamment dans l'ouvrage "Handbook of organic conductive molecules and polymers" - Wiley 1997- New York, Vol 1, 2, 3, mais aussi dans la revue Can. J. Chem. Vol 64, 1986.

Les polythiophènes et leur synthèse sont plus particulièrement décrits dans l'article tiré de la revue Chem. Mater. 1998, Vol.10, N°7 pages 1990-1999 – par les auteurs RASMUSSEN S.C., PICKENS J.C. et HUTCHISON J.E. "A new, general approach to tuning the properties of functionalized polythiophenes : The oxidative polymerization of monosubstituted bithiophenes" ; dans l'article tiré de la revue Macromolecules 1998, 31, pages 933-936, par les mêmes auteurs "Highly conjugated, water-soluble polymers via direct oxidative polymerization of monosubstituted bithiophenes". Outre la polymérisation par oxydation chimique ou électrochimique, ils peuvent être aussi obtenus par polycondensation (thiophène dihalogéné ; catalyse avec des complexes de nickel ou de palladium) ; par couplage de Suzuki (couplage entre une fonction halogène, brome par exemple et un acide boronique, catalyse : complexe de palladium et base ; on a alors couplage de type AA-BB (réaction de monomères de type A-X-A avec B-X'-B) ou de type A-B (réaction de plusieurs monomères de type A-X-B) ; par couplage de Stille (formation de liaison carbone-carbone en présence d'une catalyse à base de Pd- type AA-BB ou A-B) ; par polymérisation de Reike (organozinc en présence d'un complexe de nickel) ; par polymérisation de type McCulloch, etc.
Les polymères conducteurs présents dans la composition selon l'invention sont par ailleurs décrits dans la demande internationale WO 99/47570.

Parmi les polymères conducteurs convenables à la réalisation de la présente invention, on peut citer plus particulièrement les polymères correspondant aux formules (IIIa), (IIIb)

et (IIIc) dans lesquelles les groupes solubilisants sont de préférence un groupement acide carboxylique ; un groupement acide sulfonique ; un radical amine tertiaire ; un radical ammonium quaternaire tel que $-NR'_3^+ Z^-$ avec Z= Br, Cl, alkyl(C_1-C_4)-OSO_3 et R' alkyles identiques ou non, linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{20}, ou formant un hétérocycle avec l'azote pour deux d'entre eux ; lesdits groupes étant éventuellement reliés au cycle par un espaceur. Les fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques peuvent ou non être neutralisées.

Ainsi, la polymérisation peut être réalisée par oxydation chimique ou électrochimique du monomère thiophène correspondant ou bien encore par polycondensation.

A titre d'illustration, les polythiophènes de formules (I) et (II) peuvent être obtenus par polymérisation par oxydation (par exemple avec une catalyse $FeCl_3$) ; par polycondensation de thiophène dihalogéné catalysée par des complexes de nickel ou de palladium (ex. : $NiCl_2(dppe)_2$) ; par couplage de Suzuki (couplage entre une fonction halogène, brome par exemple et un acide boronique, catalyse : complexe de palladium et base ; on a alors couplage de type AA-BB (réaction de monomères de type A-X-A avec B-X'-B) ou de type A-B (réaction de plusieurs monomères de type A-X-B)) ; par couplage de Stille (formation de liaison carbone-carbone en présence d'une catalyse à base de Pd- type AA-BB ou A-B) ; par polymérisation de Reike (organozinc en présence d'un complexe de nickel) ; par polymérisation de type McCulloch, etc.

Les polythiophènes vinylènes de formule (III) avec Z représentant –CH=CH-, peuvent notamment être obtenus par polymérisation de Gilch en présence d'une base forte (tertiobutylate de potassium), de 2,5 bis (bromoalkylène) thiophène ; par polymérisation par la méthode de Wessling via l'utilisation de précurseur à base de sels de sulfonium et pyrolyse ; par réaction de Wittig Wittig-Horner.

Les polythiophènes éthynylènes de formule (III) avec Z représentant $-C\equiv C-$ peuvent être obtenus par couplage de Heck-Sonogashira (de type AA-BB ou A-B ; formation de liaison carbone-carbone entre une fonction acétylénique terminale (ou acétylénique vraie) et une fonction bromo ou iodo catalysée par un complexe de palladium/cuivre ($PdCl_2(PPh_3)_3$, CuI ou $Cu(Oac)_2$) en présence d'une base telle que la triéthylamine, diisopropylamine, piperidine etc...) ; par méthathèse d'alkynes en présence d'un complexe de molybdène (de $Mo(CO)_6$).

En général la fonctionnalisation des polythiophènes, en d'autres termes, l'apport du ou des groupes solubilisants ou non, est réalisée sur le monomère avant sa polymérisation.

Dans certains cas, l'obtention du groupe solubilisant est obtenu par suite de traitement de polymère. C'est notamment le cas de la fonction acide carboxylique qui peut être obtenue par hydrolyse de l'ester correspondant.

De préférence, les groupes solubilisants sont choisis parmi les groupements acide carboxylique ; acide sulfonique ; les radicaux amine tertiaire ; ammonium quaternaire tels que $-NR'_3{}^+ Z^-$ avec Z= Br, Cl, alkyl(C_1-C_4)-OSO_3 et R', identiques ou non, représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{20} ; éventuellement relié au cycle par un espaceur, de préférence un radical alkyle en C_1-C_{20} ; ainsi que leurs sels.
Les fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques peuvent ou non être neutralisées.

Les polymères conducteurs sont généralement présents dans la composition dans des proportions d'au moins 0,001 % en poids, plus particulièrement d'au moins 0,01 % en poids, de préférence d'au moins 0,1 % en poids et de manière encore plus préférée, d'au moins 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Par ailleurs, la teneur en polymère conducteur est avantageusement d'au plus 50 % en poids, plus particulièrement d'au plus 30 % en poids, de préférence d'au plus 20 % en poids et de manière encore plus préférée d'au plus 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, la teneur en polymère conducteur est comprise entre 0,1 et 50% en poids, plus particulièrement entre 0,1 et 30% en poids, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Comme indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère filmifiable.

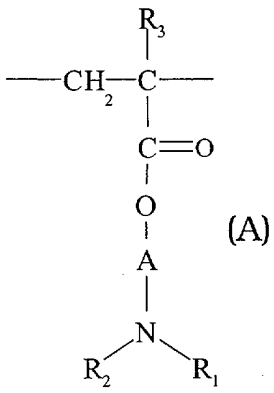
Plus particulièrement, le polymère est choisi parmi les polymères cationiques, anioniques ou amphotères.

Les polymères filmifiables peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable ou insolubles dans ce même milieu et utilisés dans ce cas sous forme de dispersions de particules solides ou liquides de polymère (latex ou pseudolatex).

Les polymères filmifiables cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et environ 5 000 000, et de préférence entre 1 000 et 3 000 000.

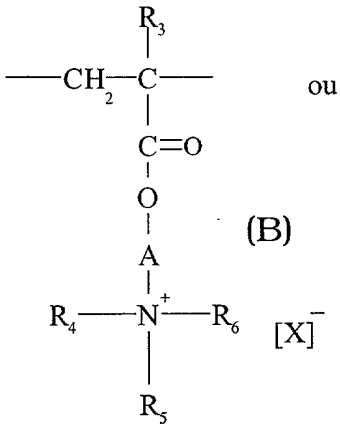
Parmi ces polymères, on peut citer plus particulièrement les polymères cationiques suivants :

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



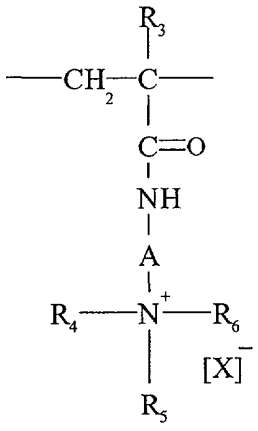
(A)

,



(B)

ou



(C)

dans lesquelles:

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

R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 ;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ;

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

X désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) contiennent 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 groupes alkyle inférieur (C_{1-4}), des groupes dérivés des acides acryliques ou méthacryliques ou de leurs esters, de vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, d'esters vinyliques.

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

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-080976,

- les copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthyl-ammonium,

- 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 tels que le produit commercialisé sous la dénomination GAFFIX® VC 713 par la société ISP, et

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

(2) les gommes de guar quaternisées;

(3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole ;

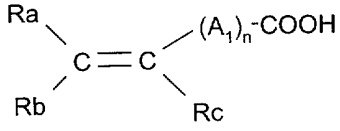
(4) les chitosanes ou leurs sels ;

les sels utilisables sont en particulier l'acétate, le lactate, le glutamate, le gluconate ou le pyrrolidone-carboxylate de chitosane.

Parmi ces composés, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90 % en poids, le pyrrolidone-carboxylate de chitosane commercialisé sous la dénomination KYTAMER® PC par la société AMERCHOL.

Les polymères filmifiables anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 500 et 5 000 000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A_1 désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, Ra désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, Rb désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C1-C4, en particulier méthyle, éthyle, ou carboxyle, Rc désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement $-CH_2-COOH$, phényle ou benzyle ;

Les polymères filmifiables anioniques à groupements carboxyliques préférés sont :

A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL® E ou K par la société ALLIED COLLOID et ULTRAHOLD® par la société BASF, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français n° 1 222 944 et la demande allemande n° 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois n^{os} 75370 et 75371. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C_1-C_4 et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C_1-C_{20}, par exemple, de lauryle, tels que celui commercialisé par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE® LM et les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de tertiobutyle tels que le produit commercialisé sous la dénomination LUVIMER® 100 P par la société BASF.

C) Les copolymères dérivés d'acide crotonique, tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et éventuellement d'autres monomères tels que les esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, comme ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés, ou encore un autre monomère ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique □- ou □-cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français n^{os} 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 et 2 439 798. Un produit commercial entrant dans cette classe est la résine 28-29-30 commercialisée par la société National Starch.

D) Les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques mono-insaturés en C_4-C_8 choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US n^{os} 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet GB n° 839 805. Des produits commerciaux sont notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ® AN ou ES par la société ISP.

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs motifs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, alpha-oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne,

les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées.

Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français n^{os} 2 350 384 et 2 357 241 de la demanderesse.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates ;

F) les polyuréthannes anioniques, tels que le produit commercialisé par BASF sous la dénomination Luviset PUR.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphtalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000, ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

- les sels de l'acide polystyrène-sulfonique tels que les sels de sodium vendus par exemple sous la dénomination Flexan® 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2 198 719.

- les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane-sulfonique.

Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques filmogènes de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707,

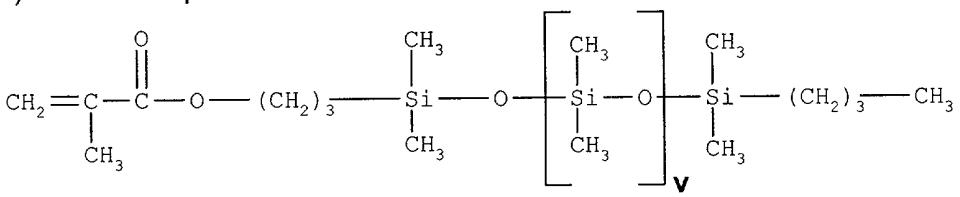
EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;

c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

On peut aussi utiliser, comme polymères filmogènes, des polyuréthannes fonctionnalisés, siliconés ou non.

Les polyuréthannes particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que le brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

Selon l'invention, les polymères filmifiables anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus notamment sous la dénomination ULTRAHOLD® STRONG par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les

terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle vendus notamment sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifié vendus, par exemple, sous la dénomination GANTREZ® par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER® MAEX ou MAE par la société BASF, les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique et les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés par du polyéthylèneglycol vendus sous la dénomination ARISTOFLEX® A par la société BASF ainsi que le polyuréthanne Luviset PUR® commercialisé par la Société BASF.

Les polymères filmifiables anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique monoestérifiés vendus sous la dénomination GANTREZ® ES 425 par la société ISP, les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendus sous la dénomination ULTRAHOLD® STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendus sous la dénomination LUVIMER® MAEX OU MAE par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendus sous la dénomination ACRYLIDONE® LM par la société ISP ainsi que le polyuréthanne Luviset PUR® commercialisé par la Société BASF.

Les polymères filmifiables amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au

moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène-alpha-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmifiables amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl trimethyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appelations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'atome d'azote par un groupe alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

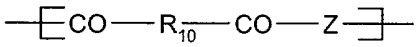
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés dont les groupes alkyle comportent de 2 à 12 atomes de carbone, et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertiooctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléïque ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl-methacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) les polyaminoamides réticulés et acylés partiellement ou totalement dérivant de poyaminoamides de formule générale :

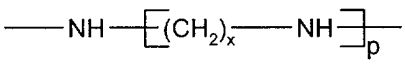


(III)

dans laquelle R_{10} représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester

d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis-primaire ou bis-secondaire, et Z désigne un groupe dérivant d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe

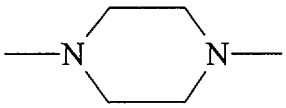


(IV)

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe (IV) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylène-diamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine :



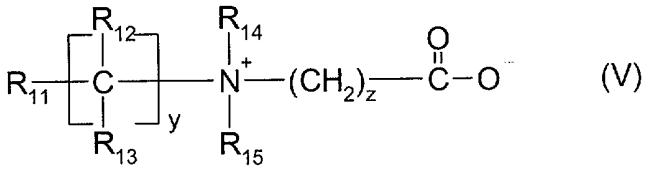
c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe $-NH-(CH_2)_6-NH-$ dérivant de l'hexaméthylènediamine,

ces polyaminoamides étant réticulés par réaction d'addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis-insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide, et acylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcane-sultones utilisées dans l'acylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone, les sels des agents d'acylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule :



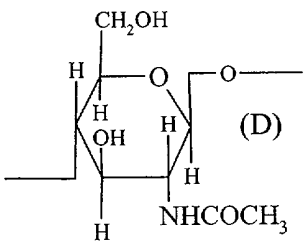
(V)

dans laquelle R_{11} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{12} et R_{13} représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle, R_{14} et R_{15} représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{14} et R_{15} ne dépasse pas 10.

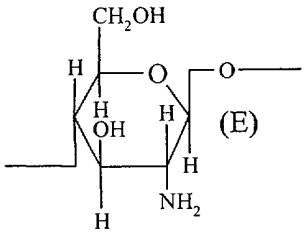
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwittérioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer les copolymères méthacrylate de butyle/méthacrylate de N,N-diméthylcarboxyaminoéthyl.

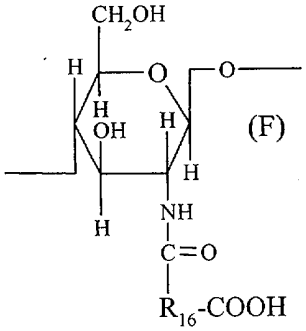
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



(D)



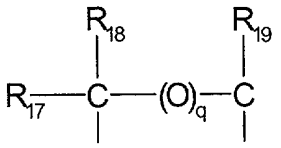
(E)



(F)

le motif (D) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (E) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (F) dans des proportions

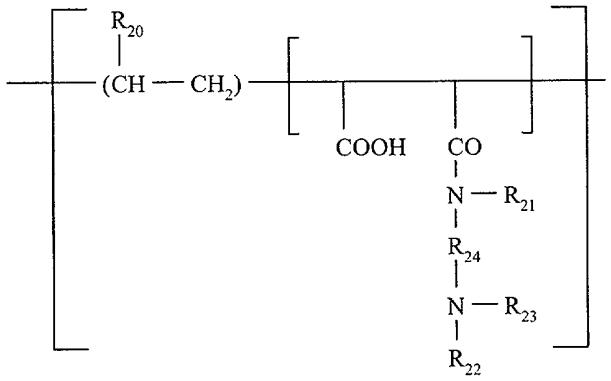
comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (F), R_{16} représente un groupe de formule :



dans laquelle si q=0, R_{17}, R_{18} et R_{19}, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes R_{17}, R_{18} et R_{19} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si q=1, R_{17}, R_{18} et R_{19} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères répondant à la formule générale (V) sont, par exemple, décrits dans le brevet français 1 400 366 :



(V)

dans laquelle R_{20} représente un atome d'hydrogène, un groupe CH_3O, CH_3CH_2O, phényle, R_{21} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{22} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en C_1-C_6 tel que méthyle, éthyle, R_{23} désigne un groupe alkyle inférieur en C_1-C_6 tel que

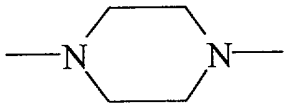
méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule : $-R_{24}-N(R_{22})_2$, R_{24} repré-sentant un groupement $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, R_{22} ayant les significations mentionnées ci-dessus.

(7) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-chitosane.

(8) Les polymères amphotères du type -D-X-D-X choisis parmi:

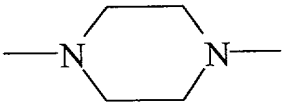
a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule: -D-X-D-X-D- (VI)

où D désigne un groupe



et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthanne.

b) Les polymères de formule : -D-X-D-X- (VI') où D désigne un groupe



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E' ; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un

atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétaïnisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) les copolymères alkyl(C_1-C_5)vinyléther/anhydride maléique modifiés partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylamino-propylamine ou par semiestérification avec un N,N-dialkylaminoalcanol. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères filmifiables amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est Octylacrylamide/acrylates/butylamino-ethylmethacrylate copolymer, tels que les produits vendus sous les dénominations AMPHOMER®, AMPHOMER® LV 71 ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (4) tels que les copolymères méthacrylate de butyle/méthacrylate de N,N-diméthylcarboxyaminoéthyl.

Les polymères filmifiables non ioniques utilisables selon la présente invention sont choisis, par exemple, parmi :

- les polyalkyloxazolines ;
- les homopolymères d'acétate de vinyle ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque, par exemple, de maléate de dibutyle ;
- les copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle tels que les produits proposés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL® AC-261 K et EUDRAGIT® NE 30 D, par la société BASF sous la dénomination 8845, par la société HOECHST sous la dénomination APPRETAN® N9212 ;

- les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisis, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle ; on peut citer les produits proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS ;

- les homopolymères de styrène ;

- les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle tels que les produits MOWILITH® LDM 6911, MOWILITH® DM 611 et MOWILITH® LDM 6070 proposés par la société HOECHST, les produits RHODOPAS® SD 215 et RHODOPAS® DS 910 proposés par la société RHONE POULENC ;

- les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle

- les polyuréthannes non ioniques,

- les copolymères de styrène et de butadiène ;

- les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine;

- les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne ;

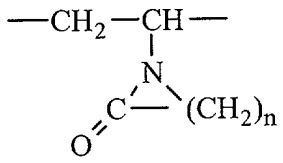
- les polyamides,

- les homopolymères et copolymères de vinyllactame.

Les groupes alkyle des polymères non ioniques mentionnés ci-dessus ont, de préférence, de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon la présente invention, les polymères filmifiables sont de préférence des polymères non-ioniques, et mieux encore des polymères non ioniques à motifs vinyllactames. Ils sont notamment décrits dans les brevets US 3 770 683, US 3 929 735, US 4 521 504, US 5 158 762, US 5 506 315 et dans les demandes de brevet WO 94/121148, WO 96/06592 et WO 96/10593. Ils peuvent se présenter sous forme pulvérulente ou sous forme de solution ou de suspension.

Les homopolymères ou copolymères à motifs vinyllactame comprennent des motifs de formule :



dans laquelle n est indépendamment 3, 4 ou 5.

La masse moléculaire en nombre des polymères à motifs vinyllactames est généralement supérieure à environ 5 000, de préférence comprise entre 10 000 et 1 000 000 environ, plus préférentiellement comprise entre 10 000 et 100 000 environ.

On peut utiliser, en particulier, comme polymère filmifiable, dans la présente invention, les polyvinylpyrrolidones telles que celles commercialisées sous la dénomination Luviskol® K30 par la société BASF ; les polyvinylcaprolactames tels que ceux commercialisés sous la dénomination Luviskol® PLUS par la société BASF ; les copolymères poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle) tels que ceux commercialisés sous la dénomination PVPVA® S630L par la société ISP, Luviskol® VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 et VA 28 par la société BASF ; et les terpolymères poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle/propionate de vinyle) tels que, par exemple, ceux commercialisés sous la dénomination Luviskol® VAP 343 par la société BASF.

La teneur en polymère filmifiable est de préférence comprise entre 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence entre 0,05 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition.

La composition selon l'invention peut de même comprendre au moins un tensioactif, qui peuvent être choisis parmi des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwittérioniques et cationiques, ainsi que leurs mélanges.

Parmi ceux-ci, on peut citer les alkylsulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les sels d'ammonium quaternaire, les alkylbétaïnes, les alkylphénols oxyéthylénés, les alcanolamides d'acides gras, les esters d'acides gras oxyéthylénés, ainsi que d'autres tensioactifs non-ioniques du type hydroxypropyléther.

Lorsque la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs, leur teneur est habituellement de moins de 30% en poids, et de préférence comprise entre 0,5 et 10% en poids, par rapport au poids de la composition.

La composition peut de plus comprendre au moins un colorant direct.

Plus particulièrement, ledit colorant direct est de nature non ionique, cationique ou anionique.

Généralement, ces colorants directs sont choisis parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, azométhiniques, méthiniques, anthraquinoniques, naphtoquinoniques, benzoquinoniques, phénotiaziniques indigoïdes, xanthéniques, phénanthridiniques, phtalocyanines, ceux dérivés du triarylméthane, ou les colorants naturels (comme le henné, la camomille), seuls ou en mélanges.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition.

La composition peut de plus comprendre au moins un composé fluorescent ou au moins un azurant optique.

Il est à noter que les composés fluorescents sont plus précisément des composés choisis parmi ceux qui absorbent la lumière dans la partie visible du spectre et éventuellement dans la zone de l'ultraviolet, et ré-émettent une lumière fluorescente dans le spectre du visible, de plus grande longueur d'onde que celle de la lumière absorbée. De manière appropriée, la longueur d'onde de la lumière ré-émise par la composé fluorescent est comprise entre 500 et 650 nm.

Les azurants optiques sont des composés plus particulièrement choisis parmi ceux qui absorbent la lumière dans la partie ultra-violette du spectre, essentiellement dans l'UVA, à une longueur d'onde comprise entre 300 et 390 nm. Ces composés ré-émettent une lumière fluorescente dans le spectre du visible, comprise entre 400 et 525 nm.

On utilise de préférence des composés fluorescents et/ou des azurants optiques solubles dans le milieu de la composition, à température ambiante (entre 15 et 25°C). Plus particulièrement la solubilité du composé fluorescent ou de l'azurant optique dans le milieu de la composition est d'au moins 0,001g/l, plus particulièrement d'au moins 0,5g/l, à une température comprise entre 15 et 25°C.

Les composés fluorescents convenables à l'invention sont choisis notamment parmi les dérivés substitués de 4-aminophényl éthényl pyridinium ; les naphtalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines, les pyrènes, les nitrobenzoxadiazoles, seuls ou en mélanges.

En outre, s'ils sont présents, la teneur en composé fluorescent et en azurant optique est habituellement comprise entre 0,01 et 20% en poids, plus particulièrement entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Par ailleurs, le milieu cosmétiquement acceptable de la composition est de l'eau ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables dans le domaine.

Parmi les solvants conviennent notamment les monoalcools aliphatiques en C2-C4, tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, les glycols ou éthers de glycol 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, ou encore les polyols comme la glycérine.

La composition peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus dans le traitement des fibres kératiniques humaines, tels que des polymères filmifiables, des agents épaississants, des polymères filmogènes, des polymères coiffants, des agents anti-oxydants, des parfums, des agents dispersants, des agents de conditionnement dont notamment des polymères cationiques ou amphotères, des agents opacifiants, des filtres UV, des agents conservateurs, des céramides, des

pseudocéramides, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des polymères associatifs non-ioniques, anioniques, amphotères ou cationiques.

La composition selon l'invention peut se trouver sous la forme d'une lotion, d'un spray, d'une mousse, d'une crème, d'un gel ou de tout autre forme appropriée.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition selon l'invention est conditionnée sous pression dans un flacon pompe ou dans un dispositif aérosol sous pression.

Dans le cas du dispositif aérosol, la composition comprend au moins un propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils en C3-C5, tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane ; les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges ; le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé, ou leurs mélanges.

La concentration du gaz propulseur dans le dispositif aérosol dépend de la nature du propulseur choisi.
A titre d'illustration, la teneur en propulseur est comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol et, plus particulièrement, à une concentration comprise entre 10 et 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol.

La composition qui vient d'être décrite est en général appliquée sur les fibres kératiniques, sèches ou humides, puis on sèche ou on laisse sécher les fibres.

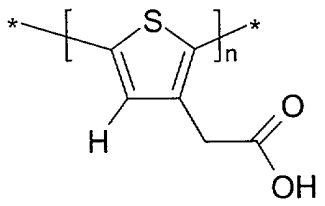
Il peut aussi être avantageux de les mettre en forme au moment du séchage.
Cette opération de séchage a lieu en général dans une gamme de température comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 20 et 80°C.

Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure de la composition selon l'invention.

L'exemple suivant illustre l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE

Synthèse de poly(thiophène-3- acide acétique)

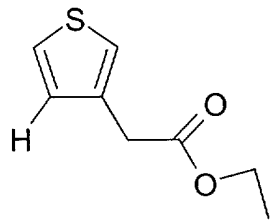


Mode opératoire

Préparation du polymère : poly(thiophène-3-acétate d'éthyle)

Dans un schlenk sous argon, on introduit 25 ml de chloroforme sec, on dégaze puis on introduit les réactifs :

2,5g de thiophène-3-acétate d'éthyle (14,7 mmol)



et 1 g de $FeCl_3$ (6,15 mmol).

Le mélange est agité pendant 24 heures sous argon à 50°C.

Le polymère poly(thiophène-3-acétate d'éthyle) est alors précipité dans l'heptane.

Le polymère est ensuite dissous dans une solution de tétrahydrofuranne

Caractérisation par infra rouge :

Bande du C=O : 1719 cm^{-1} ; bandes du CH_2, CH_3 = 2979 cm^{-1} , 2934 cm^{-1} et disparition de la bande CH à 3102 cm^{-1} présente dans le monomère.

Hydrolyse du polymère : poly(thiophène-3-acétate d'éthyle) pour former le poly(thiophène-3- acide acétique).

Le polymère obtenu précédemment est alors hydrolysé par un excès de 50 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (2N) pendant 48heures à 70°C, suivi d'une acidification par HCl concentré jusqu'à précipitation du produit : poly(thiophène-3- acide acétique).

Le polymère est ensuite filtré et lavé à plusieurs reprises par de l'eau distillée afin d'éliminer les traces de catalyseur.

Caractérisation du polymère Infra-rouge :

Bande du C=O : 1740 cm^{-1} ; COO 1580 cm^{-1} ; OH (bande large 3000-3500 cm^{-1})

Neutralisation du polymère poly(thiophène-3- acide acétique) :

Le polymère poly(thiophène-3- acide acétique) (2g) est dissous dans le tétrahydrofuranne (30g) et neutralisé à raison de 1 mol d'hydroxyde de sodium par mole d'acide carboxylique.

L'eau (30 g) est ensuite additionnée.

Le tétrahydrofuranne est évaporé.

Il est ainsi obtenu une solution aqueuse 6% de poly(thiophène-3- acide acétique) sous forme d'un sel de sodium.

Formulation comprenant le polymère et procédé la mettant en œuvre

Poly(thiophène-3-acide acétique)	*	4g
Aminométhyl propanol qs		pH 7
Luviset PUR (de la société BASF)		3g
Alcool éthylique		15 g
Eau qs		100 g

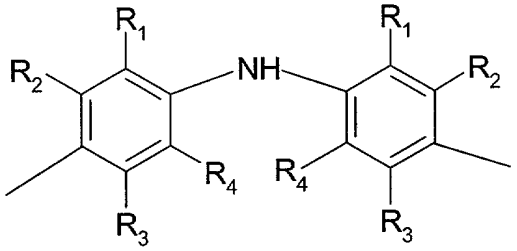
La formule est déposée sur cheveux foncés. Après 5 minutes d'attente, on procède au séchage (séchage libre).

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,
(a) au moins un polymère filmifiable,
(b) au moins un polymère conducteur.

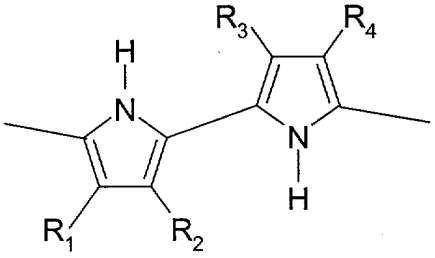
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le polymère conducteur comprend au moins une unité répétitive de formules suivantes :

<u>les anilines de structure (I) suivante</u> :

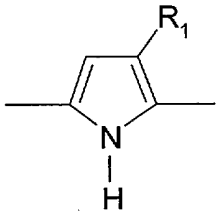


(I)

<u>les pyrroles de structure (IIa) et (IIb) suivantes</u> :

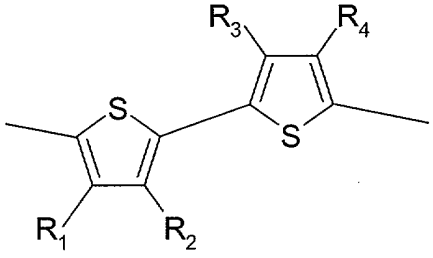


(IIa)

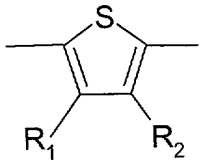


(IIb)

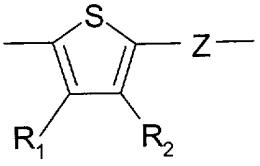
<u>les thiophènes ou bisthiophènes de formules (IIIa), (IIIb) et (IIIc) suivantes</u> :



(IIIa)

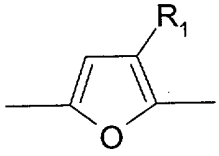


(IIIb)



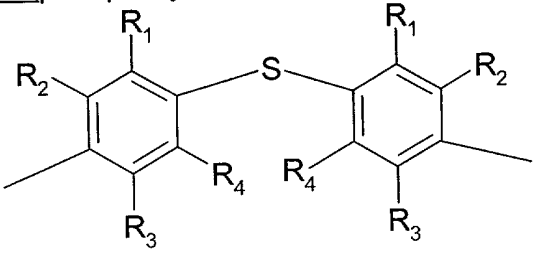
(IIIc)

les furanes de formule (IV) suivante :



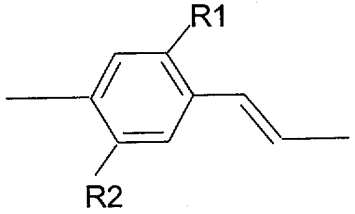
(IV)

les para-phénylène-sulfure de structure (V) suivante :



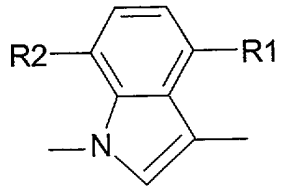
(V)

les paraphénylène vinylène de formule (VI) suivante :



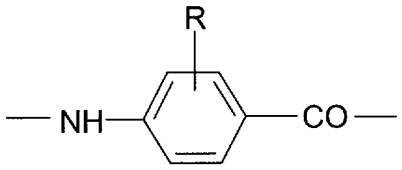
(VI)

les indoles de formule (VII) suivante :

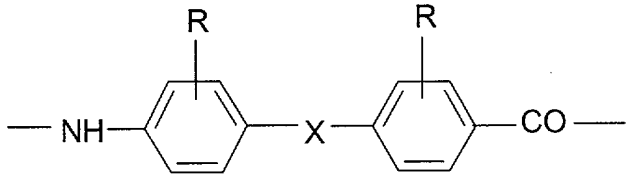


(VII)

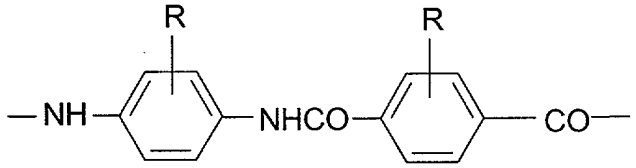
les amides aromatiques de formules suivantes (VIIIa), (VIIIb), (VIIIc), (VIIId) :



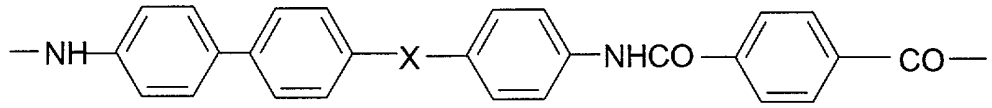
(VIIIa)



(VIIIb)

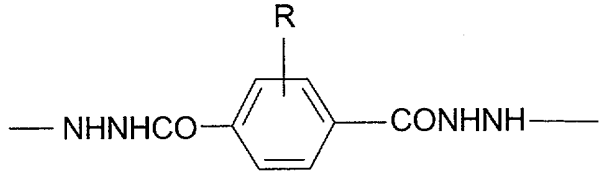


(VIIIc)

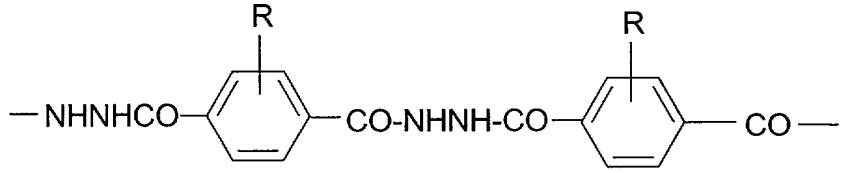


(VIIId)

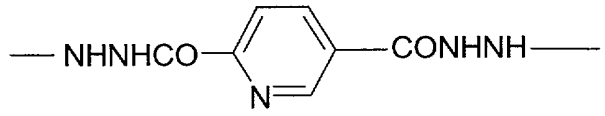
les hydrazides aromatiques de formules (IXa), (IXb) et (IXc) suivantes :



(IXa)

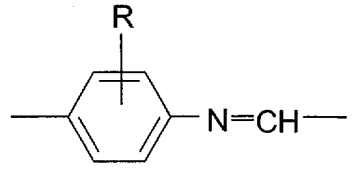


(IXb)

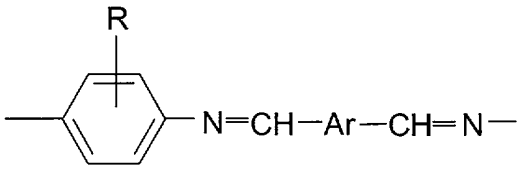


(IXc)

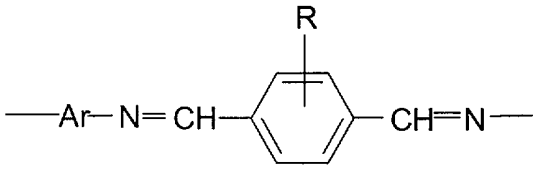
les azométhines aromatiques de formules (Xa), (Xb) et (Xc) suivantes :



(Xa)

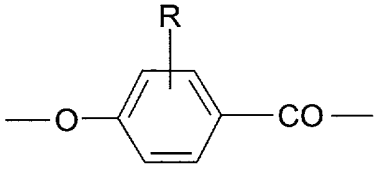


(Xb)

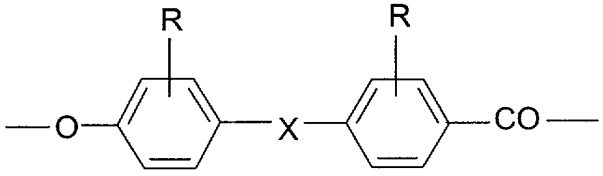


(Xc)

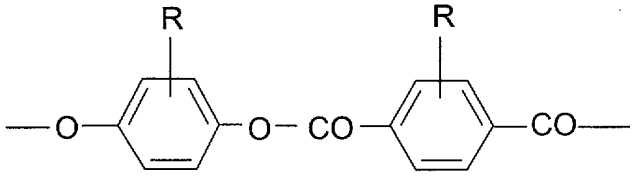
les esters aromatiques de formules (XIa), (XIb) et (XIc) suivantes :



(XIa)



(XIb)



(XIc)

formules (I) à (XI) dans lesquelles :

n varie de 5 à 10000, notamment de 5 à 1000, plus particulièrement de 10 à 1000 et de préférence de 20 à 700,

les radicaux R, R_1 à R_4 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe formé par l'hydrogène, un radical -R', -OR', -COOR', -OCOR', avec R' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{20}, un atome d'halogène, un radical nitro, un radical cyano, un radical alkylcyano, et des groupements solubilisants, étant entendu qu'au moins un radical parmi R, R_1 à R_4 désigne un groupement solubilisant ;

Ar représente un radical comprenant un radical monoaromatique ou polyaromatique

X = -NHCO-, -O-, -S-, -SO_2-, -N=N-, -$C(CH_3)_2$-, -CH_2-, -CH=CH-, -CH=N- ;

Z = $-CH=CH-$ ou $-C\equiv C-$.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les groupements solubilisants sont choisis dans le groupe formé par :
   - un radical carboxylique (-COOH), carboxylate (-COO-M^+ avec M représentant un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une amine organique, une alcanolamine, un acide aminé),
   - un radical sulfonique (-SO_3H), sulfonate (-SO_3^- M^+, M ayant la même définition que ci-dessus),
   - un radical amine primaire, secondaire, tertiaire,
   - un radical ammonium quaternaire tel -NR'_3^+ Z^- avec Z= Br, Cl, alkyl(C_1-C_4)-OSO_3 et R' alkyles identiques ou non, linéaires ou ramifiés en C_1 à C_{20}, ou formant un hétérocycle avec l'azote pour deux d'entre eux,
   - un radical hydroxyle,
   - un radical polyoxyde d'alcène en C_2-C_3.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère se présente sous une forme soluble dans le milieu.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère comporte au moins un groupement solubilisant par unité répétitive.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère conducteur correspond aux formules (IIIa), (IIIb) ou (IIIc), dans lesquelles au moins un radical R_1 à R_4 de la formule (IIIa) ou R_1 ou R_2 des formules (IIIb) ou (IIIc) représente un groupement solubilisant du type acide carboxylique, sous forme neutralisée ou non, éventuellement relié au cycle par un espaceur, de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{20}, le ou les autres radicaux représentant un atome d'hydrogène.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères conducteurs sont présents dans des proportions d'au moins 0,001 % en poids, plus particulièrement d'au moins 0,01 % en poids, de préférence d'au moins 0,1 % en poids et de manière encore plus préférée, d'au moins 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères conducteurs sont présents dans des proportions d'au plus 50 % en poids, plus particulièrement d'au plus 30 % en poids, de préférence d'au plus 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères filmifiables sont choisis parmi les polymères cationiques, anioniques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges.

10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère filmifiable est un polymère filmifiable anionique à groupements carboxyliques choisi parmi :

A) Les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques ;

B) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés ;

C) Les copolymères dérivés d'acide crotonique ;

D) Les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides carboxyliques monoinsaturés en C_4-C_8 choisis parmi :

- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs acides ou anhydrides maléique, fumarique, itaconique et (ii) au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters, les fonctions anhydrides de ces copolymères étant éventuellement monoestérifiées ou monoamidifiées ;
- les copolymères comprenant (i) un ou plusieurs motifs anhydrides maléique, citraconique, itaconique et (ii) un ou plusieurs monomères choisis parmi les esters allyliques ou méthallyliques comportant éventuellement un ou plusieurs groupements acrylamide, méthacrylamide, alpha-oléfine, esters acryliques ou méthacryliques, acides acrylique ou méthacrylique ou vinylpyrrolidone dans leur chaîne ;

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates ;

F) les polyuréthannes anioniques.

G) les polymères de type siliconés greffés comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale

11. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polymère filmifiable est un polymère non ionique choisi parmi :
    - les polyalkyloxazolines ;
    - les homopolymères d'acétate de vinyle ;
    - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique ;
    - les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène ;
    - les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque, par exemple, de maléate de dibutyle ;
    - les copolymères d'esters acryliques;
    - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique;
    - les homopolymères de styrène ;
    - les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle;
    - les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et d'acrylate d'alkyle;
    - les polyuréthannes non ioniques,
    - les copolymères de styrène et de butadiène ;
    - les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine ;
    - les copolymères d'acrylate d'alkyle et d'uréthanne ;
    - les polyamides,
    - les homopolymères et copolymères de vinyllactame.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisée en ce que la teneur du polymère filmifiable est comprise entre 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids de la composition, de préférence entre 0,05 à 10 %_en poids par rapport au poids de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu cosmétiquement acceptable est de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant.

14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi les monoalcools aliphatiques en C2-C4, les alcools aromatiques, les glycols ou éthers de glycol, ou encore les polyols.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un colorant direct choisi parmi les colorants directs non ioniques, cationiques ou anioniques.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le colorant direct est choisi parmi les colorants benzéniques nitrés, les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, naphtoquinoniques ou benzoquinoniques, les colorants indigoïdes, ou les colorants dérivés du triarylméthane, les colorants naturels, ou leurs mélanges.

17. Composition selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la teneur en colorant direct représente de 0,0005 à 12 % en poids, par rapport au poids de la composition tinctoriale, de préférence de 0,005 à 6 % en poids, par rapport au poids de la composition tinctoriale.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un composé fluorescent.

19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé fluorescent est choisi parmi les dérivés substitués de 4 aminophényl éthényl pyridinium ; les naphtalimides ; les coumarines cationiques ou non ; les xanthénodiquinolizines ; les azaxanthènes ; les naphtolactames ; les azlactones ; les oxazines ; les thiazines ; les dioxazines, les pyrènes, les nitrobenzoxadiazoles, seuls ou en mélanges.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un azurant optique.

21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'azurant optique est choisi parmi les dérivés du stilbène, les dérivés coumariniques, les dérivés oxazole et benzoxazole, les dérivés imidazole.

22. Composition selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que la teneur en composé fluorescent et en azurant optique est comprise entre 0,01 et 20% en poids, plus particulièrement entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un propulseur.

24. Composition selon la revendication 22, selon laquelle l'agent propulseur est choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures volatils, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges ; le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé.

25. Composition selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisée en ce que la teneur en propulseur est comprise entre 5 et 90 % en poids par rapport au poids total de la composition dans le dispositif aérosol.

26. Procédé de traitement des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les fibres sèches ou humides la composition selon l'une des revendications 1 à 24, et à sécher ou à laisser les fibres ainsi traitées.

27. Utilisation comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure de la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 637020
FR 0308671

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 20, 10 juillet 2001 (2001-07-10) & JP 2001 081413 A (DSM NV), 27 mars 2001 (2001-03-27) * abrégé * ---	1,2,7-9, 12-14	
X	US 3 723 325 A (PARRAN J) 27 mars 1973 (1973-03-27) * colonne 14, ligne 15 - colonne 15, ligne 15 * * colonne 7, ligne 34 - ligne 40; exemple III * ---	1,7-14	
X	US 5 288 494 A (KAWASE JIRO ET AL) 22 février 1994 (1994-02-22) * colonne 2, ligne 45 - ligne 64; revendication 1; exemples 1-3 * ---	1,7-15, 23-27	
X	EP 1 228 749 A (WELLA AG) 7 août 2002 (2002-08-07) * page 3, ligne 13 - ligne 19; revendications 1-13 * ---	1-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 011 (C-468), 13 janvier 1988 (1988-01-13) & JP 62 167771 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 24 juillet 1987 (1987-07-24) * abrégé * ---	1,7,8	
A	FR 2 709 954 A (OREAL) 24 mars 1995 (1995-03-24) * revendications 1,16-18; exemples 6,7 * ---	1-27	
A	DE 100 08 305 A (HENKEL KGAA) 6 septembre 2001 (2001-09-06) * revendications 1,8,13 * ---	1-27	
	-/--		

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
24 mars 2004	Voyiazoglou, D

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

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 637020
FR 0308671

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		
A	US 5 449 519 A (SNYDER FLORENCE ET AL) 12 septembre 1995 (1995-09-12) * revendications 1,3; exemples 10,11 * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 janvier 2000 (2000-01-31) & JP 11 291410 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 26 octobre 1999 (1999-10-26) * abrégé * ---	1-27	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 371 (C-1224), 13 juillet 1994 (1994-07-13) & JP 06 100432 A (CATALYSTS & CHEM IND CO LTD), 12 avril 1994 (1994-04-12) * abrégé * ---	1	
D,A	WO 99 47570 A (UNIV ROCHESTER) 23 septembre 1999 (1999-09-23) * revendication 46 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
24 mars 2004	Voyiazoglou, D

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

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0308671 FA 637020

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 24-03-2004
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
JP 2001081413	A	27-03-2001	AUCUN		
US 3723325	A	27-03-1973	AT	310905 B	25-10-1973
			BE	721384 A	25-03-1969
			CH	531041 A	30-11-1972
			DE	1792618 A1	25-11-1971
			FR	1588952 A	16-03-1970
			GB	1195158 A	17-06-1970
			IT	1046452 B	30-06-1980
			NL	6813826 A	31-03-1969
			SE	353738 B	12-02-1973
			US	3580853 A	25-05-1971
			US	3753916 A	21-08-1973
			US	3761417 A	25-09-1973
			US	3761418 A	25-09-1973
US 5288494	A	22-02-1994	JP	1812343 C	27-12-1993
			JP	4041410 A	12-02-1992
			JP	5024124 B	06-04-1993
			DE	69103476 D1	22-09-1994
			DE	69103476 T2	08-12-1994
			EP	0460430 A1	11-12-1991
			US	5242689 A	07-09-1993
EP 1228749	A	07-08-2002	DE	10105139 A1	22-08-2002
			EP	1228749 A2	07-08-2002
			US	2002146442 A1	10-10-2002
JP 62167771 3	A		AUCUN		
FR 2709954	A	24-03-1995	FR	2709954 A1	24-03-1995
DE 10008305	A	06-09-2001	DE	10008305 A1	06-09-2001
			AU	4645901 A	03-09-2001
			WO	0162376 A1	30-08-2001
			EP	1257353 A1	20-11-2002
US 5449519	A	12-09-1995	AU	690251 B2	23-04-1998
			AU	2179895 A	22-02-1996
			BR	9503559 A	04-06-1996
			CA	2152640 A1	10-02-1996
			EP	0696451 A1	14-02-1996
			FI	953743 A	10-02-1996
			GB	2292080 A ,B	14-02-1996
			HK	1013251 A1	19-05-2000
			IL	114487 A	14-07-1999

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0308671 FA 637020

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 24-03-2004
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5449519 A		JP 8059425 A	05-03-1996
		NO 953114 A	12-02-1996
		NZ 272727 A	24-02-1997
		SG 32434 A1	13-08-1996
		ZA 9505621 A	15-02-1996
JP 11291410 3 A		AUCUN	
JP 06100432 3 A	10-01-1986	AUCUN	
WO 9947570 A	23-09-1999	AU 742976 B2	17-01-2002
		AU 3191399 A	11-10-1999
		CA 2324140 A1	23-09-1999
		EP 1064310 A1	03-01-2001
		WO 9947570 A1	23-09-1999

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82