

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 910 316**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 55752**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/92 (2006.01), A 61 K 8/89, A 61 Q 5/00**

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 20.12.06.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 27.06.08 Bulletin 08/26.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : COTHIAS PASCALE, BENABDILLAH  
KATARINA et FACK GERALDINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ **PROCEDE DE DEMAQUILLAGE DES CHEVEUX RECOUVERTS D'UN FILM POLYMERE PARTICULIER.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de démaquillage des cheveux traités au préalable au moyen d'une composition comprenant au moins un composé X, au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, ou par une réaction de condensation ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, ce procédé de démaquillage comprenant l'application sur les cheveux d'une composition démaquillante comprenant un corps gras liquide.

Un tel procédé permet d'obtenir un démaquillage des fibres kératiniques simple et rapide à mettre en oeuvre et qui n'entraîne pas une dégradation des cheveux.

**FR 2 910 316 - A1**



## PROCEDE DE DEMAQUILLAGE DES CHEVEUX RECOUVERTS D'UN FILM POLYMERE PARTICULIER

La présente invention a pour objet un procédé de démaquillage des  
5 cheveux après application d'un traitement capillaire entraînant un gainage  
résistant aux lavages des cheveux, ce gainage étant obtenu à partir d'au moins  
un composé siliconé.

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

Ainsi, pour remédier à cela, il est maintenant usuel d'utiliser des  
produits de coiffage qui permettent de conditionner les cheveux en leur apportant  
notamment du corps, de la masse, de la brillance ou du volume. Ces produits de  
coiffage sont généralement des compositions cosmétiques capillaires  
20 comprenant un ou plusieurs polymères qui présentent une affinité pour les  
cheveux et qui ont le plus souvent pour fonction de former un film à leur surface  
en vue de modifier leurs propriétés superficielles, notamment pour les  
conditionner. Par obtenir un tel effet, il est connu en particulier d'utiliser des  
polysiloxanes, notamment ceux décrits dans les documents FR 2 799 955, FR  
25 2 799 956, FR 2 799 970 et FR 2 799 971.

Un inconvénient lié à l'utilisation de ces compositions capillaires réside  
dans le fait que les effets cosmétiques conférés par de telles compositions ont  
tendance à disparaître, notamment dès le premier shampoing.

Afin de remédier à cet inconvénient, il est envisageable d'accroître la  
30 rémanence du dépôt de polymères en effectuant directement une polymérisation  
de certains monomères au niveau des cheveux. Le document US 4 344 763  
décrit une composition de fixation des cheveux à partir d'une silicone réactive  
aminoalkylalcoxysilane et un titanate d'ester. Il est aussi connu d'effectuer des  
gainages des cheveux à partir d'une composition comprenant un monomère  
35 électrophile de type cyanoacrylate, notamment dans les demandes de brevet FR  
2 833 489. Une telle composition permet d'obtenir des cheveux parfaitement  
gainés et non gras.

Après la formation sur les cheveux de gainage résistant aux lavages, il est particulièrement important de pouvoir éliminer ce gainage, à la demande, sans entraîner de dégradation des cheveux.

Le but de la présente invention est de mettre à disposition un nouveau  
5 procédé de démaquillage des cheveux après traitement à partir d'un composé siliconé particulier permettant d'obtenir un gainage résistant aux lavages ceci tout en conservant de bonnes propriétés des cheveux après démaquillage.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a donc pour objet un  
10 procédé de démaquillage des cheveux traités au préalable au moyen d'une composition de traitement des cheveux comprenant au moins un composé X, au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, les composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, ou par une réaction de condensation ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, ce procédé de démaquillage comprenant  
15 l'application sur les cheveux traités d'une composition démaquillante comprenant au moins un corps gras liquide.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « corps gras liquide » tout composé hydrocarboné comportant au moins une chaîne grasse saturée ou insaturée d'au moins 8 atomes de carbone, liquide à la température de 25°C et à  
20 pression atmosphérique (760 mm Hg) ou tout composé liquide dans les mêmes conditions de pression et température, comprenant au moins deux motifs [-SiR1R2-O] avec R1 et R2 représentant un radical alkyle en C1-C4.

Le corps gras est de préférence choisi parmi les huiles naturelles, les huiles minérales, les huiles siliconées, les acides gras liquides tels que l'acide  
25 oléique, le squalène, les esters gras.

Parmi les huiles, on peut citer à titre non limitatif l'huile de lin, l'huile de coton, l'huile de sésame, l'huile d'olive, l'huile de cacahuète, l'huile minérale, la glycérine.

Les esters gras sont plus particulièrement les esters gras utilisés en  
30 cosmétiques et en pharmacie comme émoullients, lubrifiants, plastifiants. On préférera les esters gras formés à partir d'acides carboxyliques et d'alcools pour lesquels l'ester gras a un nombre total d'atomes de carbone d'au moins 8 jusqu'à 60 et de préférence de 12 à 40 et encore plus préférentiellement de 15 à 30. Par exemple, les esters gras peuvent être formés à partir d'acide ayant une chaîne  
35 carbonée linéaire ou ramifié, saturée ou insaturée comprenant de 2 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 4 à 22. Cela inclut de manière non limitative l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide laurique, l'acide palmitique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide oleique, l'acide linoleique. Des alcools

appropriés pour former l'ester d'acide gras ont une chaîne carbonée comprenant de 2 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 4 à 22. Cela inclut de manière non limitative le butanol, l'octanol, l'alcool laurylique (dodécanol), l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique.

5 De préférence les esters gras sont l'acétate d'octyle, l'acétate de dodécyle, l'isononanoate d'octyle, le palmitate d'isopropyle et le myristate d'isopropyle.

Les huiles siliconées incluent notamment les polydiméthylsiloxanes comme l'octaméthyltétrasiloxane, la cyclopentadiméthylsiloxane.  
10 l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane et leur mélange.

Quand plusieurs corps gras sont utilisés en combinaison, ils peuvent être utilisés dans n'importe quelles proportions.

La composition peut également contenir un solvant autre que les corps  
15 gras liquides de l'invention. Des solvants appropriés peuvent être l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate de méthyle, la turpentine, des alcools incluant l'éthanol, le butanol, l'alcool isopropylique, le diméthylsulfoxyde, la méthylsulfone, la diméthylsulfone.

La composition démaquillante peut aussi contenir des charges, celles-  
20 ci peuvent aider au démaquillage par l'abrasion du gainage. Cela comprend à titre non limitatif des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Elles peuvent être présentes à raison de 0,1% à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence 0,2 à 10 % en poids. On peut notamment citer le talc, l'argile, la silice, la carbonate de calcium, l'oxyde de titane, l'alumine, le sulfate de baryum, la bentonite, le  
25 stéarate de zinc, le mica, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol de chez Atochem), les poudres de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), l'amidon, le nitrure de bore, des microsphères polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme  
30 l'Expancel (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (PolytrapB de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (TospearlsO de Toshiba, par exemple), les organopolysiloxanes élastomères.

La composition peut aussi contenir des épaississants du milieu ou des  
gélifiants, ceux-ci peuvent aider à ce que la composition enrobe bien le cheveu et  
35 ne coule pas. A titre indicatif on peut citer comme épaississants des savons comme le stéarate de sodium, l'oléate de sodium, l'octanoate d'aluminium.

Comme épaississant, on peut citer les celluloses ou leurs dérivés tels que l'hydroéthylcellulose, les amidons ou leur dérivés tels que le

carboxyméthylamidon, les gommes microbiennes comme la gomme de xanthane, les polymères acryliques et en particulier les carbomères. Comme polymère porteurs de chaîne grasse, on peut citer les polyuréthanes du type Aculyn 44 ou 46, les composés acryliques du type Aculyne 22 ou Aculyne 28.

5 La composition démaquillante peut contenir un ou plusieurs tensioactifs tels que les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères.

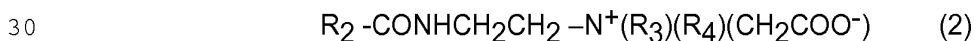
Ainsi, à titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment  
10 (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20  
15 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20  
20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés  
30 bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, les  
35 alpha-diols gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, les alkylphénols gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés et les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, tous ayant une chaîne

grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) betaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaïnes.

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



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO<sub>3</sub>H

R<sub>2</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>g</sub> -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>,

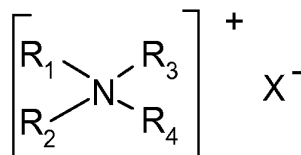
5 C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate vendu sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la Société MIRANOL.

10 Les tensioactifs cationiques utilisables selon la présente invention sont notamment les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

- ceux qui présentent la formule générale (XV) suivante :

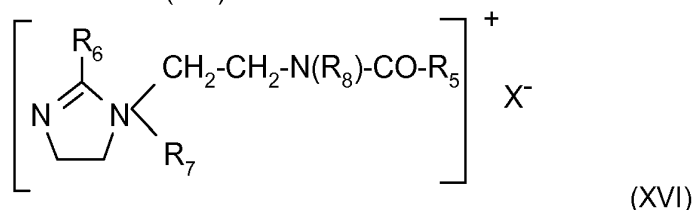


(XV)

15 dans laquelle les radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>4</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment  
20 l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkylamide, alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)amido alkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion  
25 choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates, De préférence R1 et R2 désigne alkyl en C1-C4, hydroxyalkyl en C1-C4.

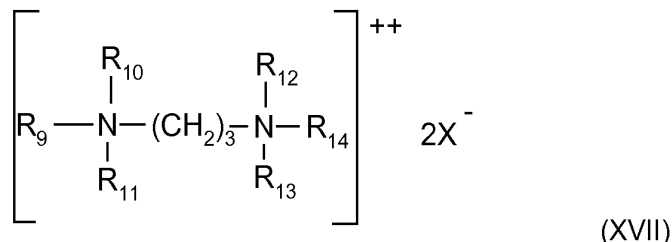
Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (XV), on préfère d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme, par exemple, les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le radical  
30 alkyle comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyldiméthylstéarylammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou le chlorure de stéaramidopropyl-diméthyl-(myristyl acétate)-ammonium

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolium, comme par exemple celui de formule (XVI) suivante :



dans laquelle R<sub>5</sub> représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras de coprah, R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>7</sub> désigne méthyle, R<sub>8</sub> désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société DEGUSSA,

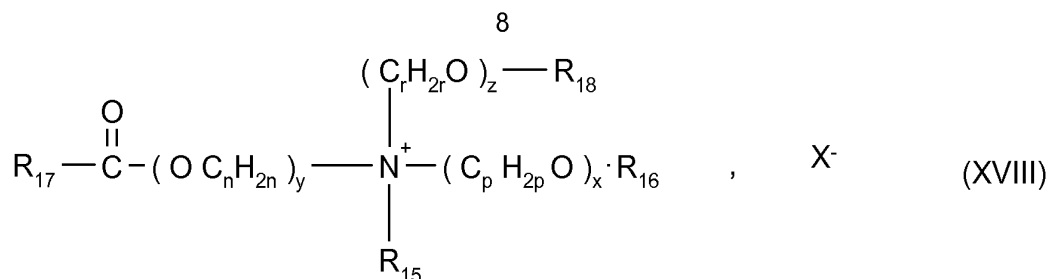
- les sels de diammonium quaternaire de formule (XVII) :



dans laquelle R<sub>9</sub> désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propane-sulfur diammonium.

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

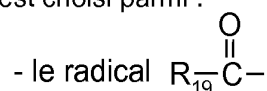
Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (XVIII) suivante :



dans laquelle :

- R<sub>15</sub> est choisi parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

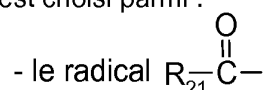
- R<sub>16</sub> est choisi parmi :



- les radicaux R<sub>20</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

- R<sub>18</sub> est choisi parmi :



- les radicaux R<sub>22</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

- R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

- n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- y est un entier valant de 1 à 10 ;

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

- X<sup>-</sup> est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R<sub>16</sub> désigne R<sub>20</sub> et que lorsque z vaut 0 alors R<sub>18</sub> désigne R<sub>22</sub>.

Les radicaux alkyles R<sub>15</sub> peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence R<sub>15</sub> désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme x + y + z vaut de 1 à 10.

Lorsque R<sub>16</sub> est un radical R<sub>20</sub> hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R<sub>18</sub> est un radical R<sub>22</sub> hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

5 De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, n, p et r, identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

10 L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

15 L'anion X<sup>-</sup> est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (XVIII) dans laquelle :

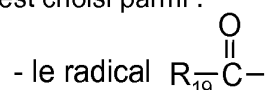
- R<sub>15</sub> désigne un radical méthyle ou éthyle,

- x et y sont égaux à 1 ;

20 - z est égal à 0 ou 1 ;

- n, p et r sont égaux à 2 ;

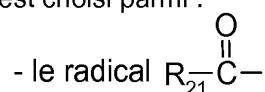
- R<sub>16</sub> est choisi parmi :



- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>

25 - l'atome d'hydrogène ;

- R<sub>18</sub> est choisi parmi :



- l'atome d'hydrogène ;

30 R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

35 On peut citer par exemple les composés de formule (XVI) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de

monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société COGNIS, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société DEGUSSA.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

A titre de tensioactif particulier, on peut citer le chlorure de béhényl triméthyl ammonium, chlorure de cétyle triméthyl ammonium, le mono laurate de sorbitane, les alkyl sulfates, les alkyléther sulfates, les  $\alpha$ -oléfines sulfonates, les alkyléther phosphates, les alkyléther carboxylates, les amides grasses, les bétaines, les alkylpolyglycosides et leur mélange.

La composition peut aussi contenir d'autres additifs. A titre non limitatif, on peut citer : les antioxydants, les antimicrobiens, les conservateurs, les polymères anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les parfums, les colorants, les pigments, les nacres. Ces additifs sont généralement présents en quantité variable, par exemple de 0.1 à 30%.

La composition démaquillante peut être anhydre ou aqueuse. Dans ce dernier cas, son pH peut être compris entre 2 et 11, de préférence entre 3 et 9.

La composition démaquillante contient de préférence de 2 à 100% en poids du ou des corps gras, de préférence de 5 à 100%, et plus préférentiellement de 10 à 95%.

L'étape de démaquillage du procédé de l'invention peut être mise en œuvre juste après l'étape de traitement si l'utilisateur n'est pas satisfait du

résultat obtenu ou plusieurs semaines après l'application de la composition de traitement. L'étape de démaquillage peut être mise en œuvre sur cheveux secs ou humides.

Le temps de pose de la composition démaquillante varie de 30s à 5 30mn, et de préférence de 1 à 10mn. Pendant le temps de pose, il est possible de malaxer les mèches à démaquiller, cette action mécanique renforçant l'action du démaquillage. Après le temps de pose, l'excédent de la composition est généralement enlevé puis les cheveux sont rincés et shampooinés. Si nécessaire, plusieurs shampooings peuvent être réalisés.

10 La composition cosmétique démaquillante peuvent être utilisées sous différentes formes galéniques, et notamment sous forme de spray, de mousse, de gels ou de shampooing. Elle peut également être appliquée grâce à un peigne, une brosse de type brosse mascara ou même directement avec les doigts.

15 La composition démaquillante peut être imprégnée sur un substrat insoluble dans l'eau, et notamment une lingette ou une éponge.

Le substrat insoluble dans l'eau peut comprendre une ou plusieurs couches et il peut être choisi dans le groupe comprenant des matériaux tissés, des matériaux non-tissés, des mousses, des éponges, des ouates, en feuilles, 20 boules ou films. Il peut s'agir notamment d'un substrat non tissé à base de fibres d'origine naturelle (lin, laine, coton, soie) ou d'origine synthétique (dérivés de cellulose, viscose, dérivés polyvinyliques, polyesters comme téréphtalate de polyéthylène, polyoléfines comme polyéthylène ou polypropylène, polyamides comme le Nylon, dérivés acryliques). Les non tissés sont décrits de façon générale dans RIEDEL « Nonwoven Bonding Methods & Materials », Nonwoven 25 World (1987). Ces substrats sont obtenus selon les procédés usuels de la technique de préparation des non-tissés.

Quand le substrat est un non-tissé, on utilise de préférence un non-tissé épais, qui ne se met pas en boule et qui est assez solide pour ne pas se 30 déliter et ne pas pelucher à l'application sur la peau. Il doit être absorbant, doux au moins sur une face pour le démaquillage des yeux en particulier. Comme non-tissés appropriés, on peut citer par exemple ceux commercialisés sous les dénominations Ultraloft 15285-01, Ultraloft 182-008, Ultraloft 182-010, Ultraloft 182-016 par la société BBA, Vilmed M1519 Blau, Vilmed M 1550 N et 112-132-3 35 par la société Freudenberg, celui commercialisé sous la dénomination Norafin 11601-010B par la société Jacob Holm Industries, celui commercialisé sous la dénomination Aquadim VE50 G1NL (spun lace) par la société Tharreau, les non

tissés flockés commercialisés sous les dénominations Univel 109 et Univel 119 par la société Uni Flockage.

Ce substrat peut comporter une ou plusieurs couches ayant des propriétés identiques ou différentes et avoir des propriétés d'élasticité, de douceur et autres appropriées à l'usage recherché. Les substrats peuvent comporter par exemple deux parties ayant des propriétés d'élasticité différentes comme décrit dans le document WO-A-99/13861 ou comporter une seule couche avec des densités différentes comme décrit dans le document WO-A-99/25318 ou comporter deux couches de textures différentes comme décrit dans le document WO-A-98/18441.

En outre, le substrat peut comprendre au moins une face rugueuse pour permettre une meilleure abrasion du gainage présent sur les cheveux.

Le substrat peut avoir toute taille et toute forme appropriées au but recherché. Il peut ainsi avoir par exemple la forme d'une lingette rectangulaire, ou la forme d'un gant ou d'une moufle, faciles à enfiler sur la main, ou une forme d'une compresse ronde. Il a généralement une surface comprise entre 0,005 m<sup>2</sup> et 0,1 m<sup>2</sup>, de préférence entre 0,01 m<sup>2</sup> et 0,05 m<sup>2</sup>. Le taux d'imprégnation de la composition sur le substrat va généralement de 10 à 1500 %, de préférence de 50 à 500 % et encore mieux entre 70 et 350 %. Les techniques d'imprégnation des substrats par des compositions sont bien connues dans ce domaine et sont toutes applicables à la présente invention. En général, la composition d'imprégnation est ajoutée au substrat par une ou plusieurs techniques comprenant l'immersion, l'enduction, la vaporisation.

Comme indiqué auparavant, la composition de traitement préalable au démaquillage comprend au moins un composé X, au moins un composé Y, dont l'un au moins est un composé siliconé. Cette composition peut résulter du mélange au moment de l'emploi de plusieurs compositions ou de l'application directe sur les cheveux de plusieurs compositions, ceci de manière simultanée ou séquencée.

30

### **Composés X et Y**

Par composé siliconé, on entend un composé comprenant au moins deux unités organosiloxanes. Selon un mode de réalisation particulier, les composés X et les composés Y sont siliconés. Les composés X et Y peuvent être aminés ou non aminés. Ils peuvent comprendre des groupes polaires pouvant être choisis parmi les groupes suivants -COOH, -COO<sup>-</sup>, -COO-, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -NR-, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -SH, -NO<sub>2</sub>, I, Cl, Br, -CN, -PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, -CONH-, -CONR-, -CONH<sub>2</sub>, -CSNH-, -

SO<sub>2</sub>- , -SO-, -SO<sub>2</sub>NH-, -NHCO- , -NHCOO-, -OCONH-, -NHCSO- et -OCSNH-, R représentant un groupe alkyle.

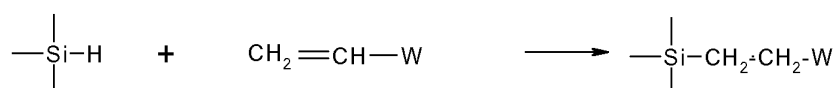
Selon un autre mode de réalisation, au moins un des composés X et Y est un polymère dont la chaîne principale est formée majoritairement d'unités organosiloxanes.

Parmi les composés siliconés cités ci-après, certains peuvent présenter à la fois des propriétés filmogènes et adhésives, selon par exemple leur proportion en silicone ou selon qu'on les utilise en mélange avec un additif particulier. Il est par conséquent possible de moduler les propriétés filmogènes ou les propriétés adhésives de tels composés selon l'utilisation envisagée, c'est en particulier le cas pour les silicones élastomères réactives dites "room temperature vulcanization".

Les composés X et Y peuvent réagir ensemble à une température variant entre la température ambiante et 180 °C. Avantageusement, les composés X et Y sont susceptibles de réagir ensemble à température ambiante (20 ± 5 °C) et pression atmosphérique, avanta-geusement en présence d'un catalyseur, par une réaction d'hydrosilylation ou une réaction de condensation, ou une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde.

### 20 1- Composés X et Y susceptibles de réagir par hydrosilylation

Selon un mode de réalisation, les composés X et Y sont susceptibles de réagir ensemble par hydrosilylation, cette réaction pouvant être de manière simplifiée schématisée comme suit :



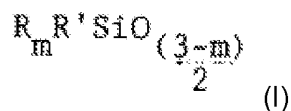
avec W représentant une chaîne carbonée et/ou siliconée contenant un ou plusieurs groupements aliphatiques insaturés.

Dans ce cas, le composé X peut être choisi parmi les composés siliconés comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés. A titre d'exemple, le composé X peut comprendre une chaîne principale siliconée dont les groupements aliphatiques insaturés sont pendants à la chaîne principale (groupe latéral) ou situés aux extrémités de la chaîne principale du composé (groupe terminal). On appellera, dans la suite de la description, ces composés particuliers des polyorganosiloxanes à groupements aliphatiques insaturés.

Selon un mode de réalisation, le composé X est choisi parmi les

polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés, par exemple deux ou trois groupements vinyliques ou allyliques, liés chacun à un atome de silicium.

Selon un mode de réalisation avantageux, le composé X est choisi  
5 parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités siloxanes de formule :



dans laquelle :

- R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de  
10 1 à 20, et mieux de 1 à 10 atomes de carbone, comme par exemple un radical alkyle à chaîne courte, comprenant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier un radical méthyle ou encore un groupement phényle, de préférence un radical méthyle ;

- m est égal à 1 ou 2 ; et

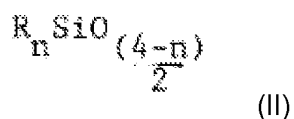
15 - R' représente :

• un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé comprenant de 2 à 10, de préférence de 2 à 5 atomes de carbone comme par exemple un groupe vinyle ou un groupe -R''-CH=CHR''' dans lequel R'' est une chaîne hydrocarbonée aliphatique divalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone,  
20 liée à l'atome de silicium et R''' est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un atome d'hydrogène ; on peut citer comme groupement R' les groupements vinyle, allyle et leurs mélanges ; ou

• un groupement hydrocarboné cyclique insaturé comprenant de 5 à  
25 8 atomes de carbone comme par exemple un groupe cyclohexényle.

De préférence R' est un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé, de préférence un groupe vinyle.

Selon un mode de réalisation particulier, le polyorganosiloxane comprend également des unités de formule :



30

dans laquelle R est un groupe tel que défini plus haut, et n est égal à 1, 2 ou 3.

Selon une variante, le composé X peut être une résine de silicone comprenant au moins deux insaturations éthyléniques, ladite résine étant apte à réagir avec le composé B par hydrosilylation. On peut citer par exemple les résines de type MQ ou MT portant elle-même des extrémités réactives insaturées  
5 -CH=CH<sub>2</sub>.

Ces résines sont des polymères d'organosiloxanes réticulés.

La nomenclature des résines de silicone est connue sous le nom de "MDTQ", la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomériques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres "MDTQ" caractérisant un type  
10 d'unité.

La lettre M représente l'unité monofonctionnelle de formule (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

La lettre D signifie une unité difonctionnelle (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> dans laquelle  
15 l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène

La lettre T représente une unité trifonctionnelle de formule (CH<sub>3</sub>)SiO<sub>3/2</sub>.

Dans les motifs M, D, T définis précédemment, au moins un des groupes méthyle peut être substitué par un groupe R différent du groupe méthyle tel qu'un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényle ou bien encore un groupe hydroxyle.  
20

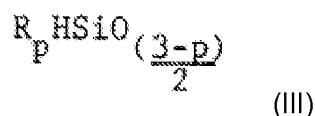
Enfin, la lettre Q signifie une unité tétrafonctionnelle SiO<sub>4/2</sub> dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'hydrogène eux mêmes liés au reste du polymère. Comme exemples de telles résine, on peut citer les  
25 résines de silicone MT telles que les poly(phenyl-vinylsilsesquioxane) comme celle commercialisées sous la référence SST-3PV1 par la société Gelest.

De préférence, les composés X comprennent de 0,01 à 1 % en poids de groupes aliphatiques insaturés.

Avantageusement, le composé X est choisi parmi les  
30 polyorganopolysiloxanes, notamment ceux comprenant les unités siloxanes (I) et éventuellement (II) décrites précédemment.

Le composé Y comprend de préférence au moins deux groupes Si-H (groupes hydrogénosilanes) libres.

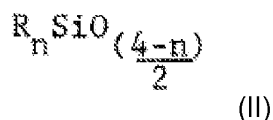
Le composé Y peut être avantageusement choisi parmi les  
35 organosiloxanes comprenant au moins une unité alkylhydrogénosiloxane de formule suivante :



dans laquelle :

R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, comme par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 et mieux de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier un radical méthyle, ou encore un groupement phényle et p est égal à 1 ou 2. De préférence R est un groupement hydrocarboné, de préférence le méthyle.

Ces composés Y organosiloxanes à unités alkylhydrogénosiloxanes peuvent comprendre en outre des unités de formule :



telles que définies plus haut.

Le composé Y peut être une résine de silicone comprenant au moins un motif choisis parmi les motifs M, D, T, Q tels que définis ci-dessus et comprenant au moins un groupe Si-H telles que les poly(méthylhydridosilésesquioxane) commercialisées sous la référence SST-3MH1.1 par la société Gelest.

De préférence, ces composés Y organosiloxanes comprennent de 0,5 à 2,5 % en poids de groupes Si-H.

Avantageusement, les radicaux R représentent un groupement méthyle dans les formules (I), (II), (III) ci-dessus.

De préférence, ces organosiloxanes Y comprennent des groupes terminaux de formule  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ .

Avantageusement, les organosiloxanes Y comprennent au moins deux unités alkylhydrogénosiloxane de formule  $(\text{H}_3\text{C})(\text{H})\text{SiO}$  et comprennent éventuellement des unités  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}$ .

De tels composés Y organosiloxanes à groupements hydrogénosilane sont décrits par exemple dans le document EP 0465744.

Selon une variante, le composé X est choisi parmi les oligomères ou polymères organiques (par organique, on entend des composés dont la chaîne principale est non siliconée, de préférence des composés ne comprenant pas d'atomes de silicium) ou parmi les polymères ou oligomères hybrides organique /

silicone, lesdits oligomères ou polymères portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs, le composé Y étant choisi parmi les hydrogénosiloxanes cités ci-dessus.

Le composé X, de nature organique, peut alors être choisi parmi les polymères ou oligomères vinyliques, (méth)acryliques, les polyesters, les polyuréthanes et / ou les polyurées, les polyéthers, les perfluoropolyéthers, les polyoléfinés telles que le polybutène, le polyisobutylène, les dendrimères ou les polymères hyper-ramifiés organiques, ou leurs mélanges.

En particulier, le polymère organique ou la partie organique du polymère hybride peut être choisi parmi les polymères suivants :

a) les polyesters à insaturation(s) éthylénique(s) :

Il s'agit d'un groupe de polymères de type polyester présentant au moins 2 doubles liaisons éthyléniques, réparties de manière aléatoire dans la chaîne principale du polymère. Ces polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation d'un mélange :

- de diacides carboxyliques aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 3 à 50 atomes de carbone, de préférence de 3 à 20 et mieux de 3 à 10 atomes de carbone, tels que l'acide adipique ou l'acide sébacique, de diacides carboxyliques aromatiques ayant notamment de 8 à 50 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 et mieux de 8 à 14 atomes de carbone, tels que les acides phtaliques, notamment l'acide téréphtalique, et/ou de diacides carboxyliques issus de dimères d'acides gras à insaturations éthyléniques tels que les dimères des acides oléique ou linoléique décrits dans la demande EP-A-959 066 (paragraphe [0021]) commercialisés sous les dénominations Pripol® par la société Unichema ou Empol® par la société Henkel, tous ces diacides devant être exempts de doubles liaisons éthyléniques polymérisables,

- de diols aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 et mieux de 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol ou le cyclohexanediméthanol, de diols aromatiques ayant de 6 à 50 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 et mieux de 6 à 15 atomes de carbone tel que le le bisphénol A et le bisphénol B, et/ou de dimères diols issus de la réduction des dimères d'acides gras tels que définis précédemment, et

- d'un ou de plusieurs diacides carboxyliques ou leurs anhydrides comportant au moins une double liaison éthylénique polymérisable et ayant de 3

à 50 atomes de carbone, de préférence de 3 à 20 et mieux de 3 à 10 atomes de carbone, tels que l'acide maléique, l'acide fumarique ou l'acide itaconique.

b) les polyesters à groupes (méth)acrylate latéraux et / ou terminaux :

Il s'agit d'un groupe de polymères de type polyester obtenus par  
5 polycondensation d'un mélange :

- de diacides carboxyliques aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 3 à 50 atomes de carbone, de préférence de 3 à 20 et mieux de 3 à 10 atomes de carbone, tels que l'acide adipique ou l'acide sébacique, de diacides carboxyliques aromatiques ayant  
10 notamment de 8 à 50 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 et mieux de 8 à 14 atomes de carbone, tels que les acides phtaliques, notamment l'acide téréphtalique, et/ou de diacides carboxyliques issus de dimères d'acides gras à insaturation éthyléniques tels que les dimères des acides oléique ou linoléique décrits dans la demande EP-A-959 066 (paragraphe [0021]) commercialisés  
15 sous les dénominations Pripol<sup>®</sup> par la société Unichema ou Empol<sup>®</sup> par la société Henkel, tous ces diacides devant être exempts de doubles liaisons éthyléniques polymérisables,

- de diols aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 et  
20 mieux de 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol ou le cyclohexanediméthanol, de diols aromatiques ayant de 6 à 50 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 et mieux de 6 à 15 atomes de carbone tel que le bisphénol A et le bisphénol B, et

- d'au moins un ester d'acide (méth)acrylique et d'un diol ou polyol  
25 ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de glycérol.

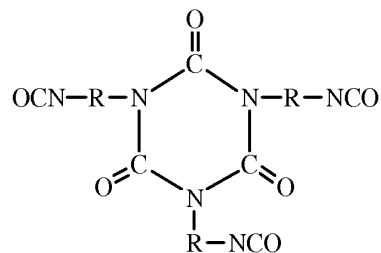
Ces polyesters diffèrent de ceux décrits ci-dessus sous le point a) par le fait que les doubles liaisons éthyléniques ne sont pas situées dans la chaîne  
30 principale mais sur des groupes latéraux ou à l'extrémité des chaînes. Ces doubles liaisons éthyléniques sont celles des groupes (méth)acrylate présents dans le polymère.

De tels polyesters sont commercialisés par exemple par la société UCB sous les dénominations EBECRYL<sup>®</sup> (EBECRYL<sup>®</sup> 450 : masse molaire 1600,  
35 en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 652 : masse molaire 1500, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 800 : masse molaire 780, en moyenne 4 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 810 :

masse molaire 1000, en moyenne 4 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 50 000 : masse molaire 1500, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule).

c) les polyuréthannes et / ou polyurées à groupes (méth)acrylate, obtenus par polycondensation :

- 5 - de diisocyanates, triisocyanates et / ou polyisocyanates aliphatiques cycloaliphatiques et/ou aromatiques ayant notamment de 4 à 50, de préférence de 4 à 30 atomes de carbone, tels que l'hexaméthylènediisocyanate, l'isophoronediiisocyanate, le toluènediisocyanate, le diphénylméthanediisocyanate ou les isocyanurates de formule :



10

résultant de la trimérisation de 3 molécules de diisocyanates OCN-R-CNO, où R est un radical hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique comportant de 2 à 30 atomes de carbone ;

- 15 - de polyols, notamment de diols, exempts d'insaturations éthyléniques polymérisables, tels que le 1,4-butanediol, l'éthylèneglycol ou le triméthylolpropane, et / ou de polyamines, notamment de diamines, aliphatiques, cycloaliphatiques et / ou aromatiques ayant notamment de 3 à 50 atomes de carbone, telles que l'éthylènediamine ou l'hexaméthylènediamine, et

- 20 - d'au moins un ester d'acide (méth)acrylique et d'un diol ou polyol ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de glycérol.

De tels polyuréthannes / polyurées à groupes acrylates sont commercialisés par exemple sous la dénomination SR 368 (tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate-triacrylate) ou CRAYNOR<sup>®</sup> 435 par la société CRAY VALLEY, ou sous la dénomination EBECRYL<sup>®</sup> par la société UCB (EBECRYL<sup>®</sup> 210 : masse molaire 1500, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 230 : masse molaire 5000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 270 : masse molaire 1500, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 8402 : masse molaire 1000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 8804 : masse molaire 1300, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 220 : masse molaire 1000, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 2220 : masse molaire 1200,

30

6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 1290 : masse molaire 1000, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 800 : masse molaire 800, 6 fonctions acrylate par molécule).

On peut également citer les polyuréthanes aliphatiques diacrylate hydrosolubles commercialisés sous les dénominations EBECRYL<sup>®</sup> 2000, EBECRYL<sup>®</sup> 2001 et EBECRYL<sup>®</sup> 2002, et les polyuréthanes diacrylate en dispersion aqueuse commercialisés sous les dénominations commerciales IRR<sup>®</sup> 390, IRR<sup>®</sup> 400, IRR<sup>®</sup> 422 IRR<sup>®</sup> 424 par la société UCB.

d) les polyéthers à groupes (méth)acrylate obtenus par estérification, par l'acide (méth)acrylique, des groupes hydroxyle terminaux d'homopolymères ou de copolymères d'alkylèneglycols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol, les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant de préférence une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 10 000, le triméthylolpropane polyéthoxylé ou polypropoxylé.

Des polyoxyéthylènes-di(méth)acrylate de masse molaire appropriée sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 259, SR 344, SR 610, SR 210, SR 603 et SR 252 par la société CRAY VALLEY ou sous la dénomination EBECRYL<sup>®</sup> 11 par UCB. Des triacrylates de triméthylolpropane polyéthoxylé sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 454, SR 498, SR 502, SR 9035, SR 415 par la société CRAY VALLEY ou sous la dénomination EBECRYL<sup>®</sup> 160 par la société UCB. Des triacrylates de triméthylolpropane polypropoxylé sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 492 et SR 501 par la société CRAY VALLEY.

e) les époxyacrylates obtenus par réaction entre :

- au moins un diépoxyde choisi par exemple parmi :

(i) l'éther diglycidyle de bisphénol A,

(ii) une résine diépoxy résultant de la réaction entre l'éther diglycidyle de bisphénol A et l'épichlorhydrine,

(iii) une résine époxyester à extrémités  $\alpha,\omega$ -diépoxy résultant de la condensation d'un diacide carboxylique ayant de 3 à 50 atomes de carbone avec un excès stoechiométrique de (i) et / ou (ii),

(iv) une résine époxyéther à extrémités  $\alpha,\omega$ -diépoxy résultant de la condensation d'un diol ayant de 3 à 50 atomes de carbone avec un excès stoechiométrique de (i) et / ou (ii),

(v) les huiles naturelles ou synthétiques portant au moins 2 groupes époxyde, telles que l'huile de soja époxydée, l'huile de lin époxydée et l'huile de vernonia époxydée,

(vi) un polycondensat phénol-formaldéhyde (résine Novolac<sup>®</sup>), dont les extrémités et/ou les groupes latéraux ont été époxydés,

et

5 - un ou plusieurs acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques comportant au moins une double liaison éthylénique en  $\alpha,\beta$  du groupe carboxylique comme l'acide (méth)acrylique ou l'acide crotonique ou les esters d'acide (méth)acrylique et d'un diol ou polyol ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle.

10 De tels polymères sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 349, SR 601, CD 541, SR 602, SR 9036, SR 348, CD 540, SR 480, CD 9038 par le société CRAY VALLEY, sous les dénominations EBECRYL<sup>®</sup> 600 et EBECRYL<sup>®</sup> 609, EBECRYL<sup>®</sup> 150, EBECRYL<sup>®</sup> 860, EBECRYL<sup>®</sup> 3702 par la société UCB et sous les dénominations PHOTOMER<sup>®</sup> 3005 et PHOTOMER<sup>®</sup> 15 3082 par la société HENKEL.

f) les poly(méth)acrylates d'(alkyle en C<sub>1-50</sub>), ledit alkyle étant linéaire, ramifié ou cyclique, comportant au moins deux fonctions à double liaison éthylénique portées par les chaînes hydrocarbonées latérales et/ou terminales.

20 De tels copolymères sont commercialisés par exemple sous les dénominations IRR<sup>®</sup> 375, OTA<sup>®</sup> 480 et EBECRYL<sup>®</sup> 2047 par la société UCB.

g) les polyoléfines telles que le polybutène, le polyisobutylène,

h) les perfluoropolyéthers à groupes acrylate obtenus par estérification, par exemple par l'acide (méth)acrylique, de perfluoropolyéthers portant des groupes hydroxyle latéraux et / ou terminaux.

25 De tels perfluoropolyéthers  $\alpha,\omega$ -diols sont décrits notamment dans EP-A-1057849 et sont commercialisés par la société AUSIMONT sous la dénomination FOMBLIN<sup>®</sup> Z DIOL.

i) les dendrimères et polymères hyperramifiés portant des groupes terminaux (méth)acrylate ou (méth)acrylamide obtenus respectivement par 30 estérification ou amidification de dendrimères et de polymères hyperramifiés à fonctions terminales hydroxyle ou amino, par de l'acide (méth)acrylique.

Les dendrimères (du grec dendron = arbre) sont des molécules polymères "arborescentes", c'est-à-dire très ramifiées inventées par D. A. Tomalia et son équipe au début des années 90 (Donald A. Tomalia et al., 35 Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed., vol. 29, n° 2, pages 138 - 175). Il s'agit de structures construites autour d'un motif central généralement polyvalent. Autour de ce motif central, sont enchaînés, selon une structure parfaitement déterminée,

des motifs ramifiés d'allongement de chaîne donnant ainsi naissance à des macromolécules symétriques, monodispersées ayant une structure chimique et stéréochimique bien définie. Des dendrimères de type polyamidoamine sont commercialisés par exemple sous la dénomination STARBUST® par la société  
5 DENDRITECH.

Les polymères hyperramifiés sont des polycondensats, généralement de type polyester, polyamide ou polyéthylèneamine, obtenus à partir de monomères multifonctionnels, qui ont une structure arborescente similaire à celle des dendrimères mais beaucoup moins régulière que celle-ci (voir par exemple  
10 WO-A-93/17060 et WO 96/12754).

La société PERSTORP commercialise sous la dénomination BOLTORN® des polyesters hyperramifiés. On trouvera sous la dénomination COMBURST® de la société DENDRITECH des polyéthylèneamines hyperramifiées. Des poly(esteramide) hyperramifiés à extrémités hydroxyle sont  
15 commercialisés par la société DSM sous la dénomination HYBRANE®.

Ces dendrimères et polymères hyperramifiés estérifiés ou amidifiés par l'acide acrylique et/ou méthacrylique se distinguent des polymères décrits sous les points a) à h) ci-dessus par le très grand nombre de doubles liaisons éthyléniques présentes. Cette fonctionnalité élevée, le plus souvent supérieure à  
20 5, les rend particulièrement utiles en leur permettant de jouer un rôle de "nœud de réticulation", c'est-à-dire de site de réticulation multiple.

On peut donc utiliser ces polymères dendritiques et hyperramifiés en association avec un ou plusieurs des polymères et/ou oligomères a) à h) ci-dessus.

25

### **1a Composés réactifs additionnels**

Selon un mode de réalisation, la composition conforme à l'invention peut comprendre en outre un composé réactif additionnel tel que :

- les particules organiques ou minérales comprenant à leur surface  
30 au moins 2 groupements aliphatiques insaturés, on peut citer par exemple les silices traitées en surface par exemple par des composés siliconés à groupements vinyliques tels que par exemple la silice traitée cyclotetramethyltetravinylsiloxane,

- des composés silazanes tels que l'hexaméthylidisilazane.

35

### **1b Catalyseur**

La réaction d'hydrosilylation se fait avantageusement en présence

d'un catalyseur qui peut être présent dans la composition conforme à l'invention, le catalyseur étant de préférence à base de platine ou d'étain.

On peut citer par exemple les catalyseurs à base de platine déposé sur un support de gel de silice ou de poudre de charcoal (charbon), le chlorure de platine, les sels de platine et d'acides chloroplatiniques.

On utilise de préférence les acides chloroplatiniques sous forme hexahydrate ou anhydre, facilement dispersible dans les milieux organosiliconés.

On peut également citer les complexes de platine tels que ceux à base d'acide chloroplatinique hexahydrate et de divinyl tétraméthylsiloxane.

Le catalyseur peut être présent dans la composition conforme à la présente invention en une teneur allant 0,0001 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut également introduire dans la composition de l'invention des inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, et plus particulièrement des inhibiteurs du catalyseur, ceci afin d'accroître la stabilité de la composition dans le temps ou de retarder la polymérisation. De façon non limitative, on peut citer les polyméthylvinylsiloxanes cycliques, et en particulier le tétravinyl tétraméthyl cyclotétrasiloxane, les alcools acétyléniques, de préférence volatiles, tels que le méthylisobutynol.

La présence de sels ioniques, tels que l'acétate de sodium, dans la composition peut avoir une influence dans la vitesse de polymérisation des composés.

De façon avantageuse, les composés X et Y sont choisis parmi les composés siliconés susceptibles de réagir par hydrosilylation ; en particulier le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités de formule (I) décrits ci-dessus et le composé Y est choisi parmi les organosiloxanes comprenant des unités alkylhydrogènesiloxanes de formule (III) décrits ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé X est un polydiméthylsiloxane à groupements vinyliques terminaux, et le composé Y est le méthylhydrogènesiloxane.

A titre d'exemple d'une combinaison de composés X et Y réagissant par hydrosilylation, on peut citer les références suivantes proposée par la société Dow Corning : DC 7-9800 Soft Skin Adhesive Parts A & B, ainsi que les mélanges A et B suivants préparés par Dow Corning :

MELANGE A :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxo-terminated	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
1,3-Diethenyl-1,1,3,3- Tetramethyldisiloxane complexes	68478-92-2	Trace	Catalyseur
Tetramethyldivinylsiloxane	2627-95-4	0.1-1	Polymère

## MELANGE B :

5

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxo-terminated	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
Dimethyl, Methylhydrogen Siloxane, trimethylsiloxo- terminated	68037-59-2	1-10	Polymère

**2/ Composés X et Y susceptibles de réagir par condensation**

10 Selon ce mode de réalisation, les composés X et Y sont susceptibles de réagir par condensation, soit en présence d'eau (hydrolyse) par réaction de 2 composés porteurs de groupements alcoxysilanes, soit par condensation dite « directe » par réaction d'un composé porteur de groupement(s) alcoxysilane(s) et d'un composé porteur de groupement(s) silanol(s) ou par réaction de 2  
15 composés porteurs de groupement(s) silanol(s).

Lorsque la condensation se fait en présence d'eau, celle-ci peut être en particulier l'humidité ambiante, l'eau résiduelle des fibres kératiniques, ou l'eau apportée par une source extérieure, par exemple par humidification préalable des fibres kératiniques (par exemple par un brumisateur).

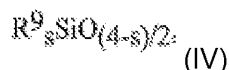
20 Dans ce mode de réaction par condensation, les composés X et Y, identiques ou différents, peuvent donc être choisis parmi les composés siliconés dont la chaîne principale comprend au moins deux groupes alcoxysilane et / ou

au moins deux groupes silanol (Si-OH), latéraux et / ou en bout de chaîne.

Selon un mode de réalisation avantageux, les composés X et / ou Y sont choisis parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupes alcoxysilane. Par groupe « alcoxysilane », on entend un groupe comprenant au moins une partie -Si-OR, R étant un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

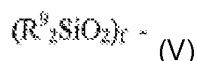
Les composés X et Y sont notamment choisis parmi les polyorganosiloxanes comprenant des groupes terminaux alcoxysilanes, plus spécifiquement ceux qui comprennent au moins 2 groupes alcoxysilanes terminaux, de préférence trialcoxysilanes terminaux.

Ces composés X et / ou Y comprennent de préférence de façon majoritaire des unités de formule :



dans laquelle  $R^9$  représente indépendamment un radical choisi parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, le phényle, les groupes alkyle fluorés, et s est égal à 0, 1, 2 ou 3. De préférence,  $R^9$  représente indépendamment un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone. Comme groupe alkyle, on peut citer notamment le méthyle, le propyle, le butyle, l'hexyle et leurs mélanges, de préférence le méthyle ou l'éthyle. Comme groupe fluoroalkyle, on peut citer le 3, 3, 3-trifluoropropyle.

Selon un mode de réalisation particulier, les composés X et Y, identiques ou différents, sont des polyorganosiloxanes comprenant des unités de formule :

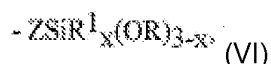


dans laquelle  $R^9$  est tel que décrit ci-dessus, de préférence  $R^9$  est un radical méthyle, et

f est notamment tel que le polymère présente une viscosité à 25 °C allant de 0,5 à 3000 Pa.s, de préférence allant de 5 à 150 Pa.s et / ou

f est notamment un nombre allant de 2 à 5000, de préférence de 3 à 3000, mieux encore de 5 à 1000.

Ces composés X et Y polyorganosiloxanes comprennent au moins 2 groupes trialcoxysilanes terminaux par molécule de polymère, lesdits groupes ayant la formule suivante :



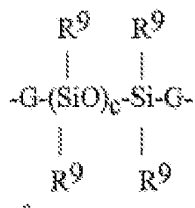
dans laquelle :

les radicaux R représentent indépendamment un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, de préférence un groupe méthyle ou éthyle,

R<sup>1</sup> est un groupe méthyle ou éthyle,

5 x est égal à 0 ou 1, de préférence x est égal à 0, et

Z est choisi parmi : les groupes hydrocarbonés divalents ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone (groupes alkylène), les combinaisons de radicaux hydrocarbonés divalents et de segments siloxanes de formule (IX) suivante :



10

R<sup>9</sup> étant tel que décrit plus haut, G est un radical hydrocarboné divalent ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone et c est un entier allant de 1 à 6.

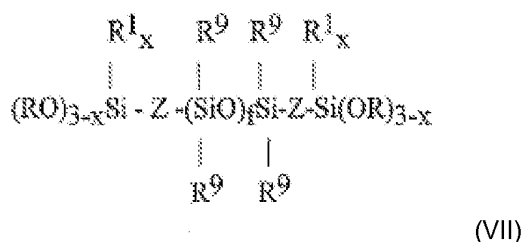
15 Z et G peuvent être notamment choisis parmi les groupements alkylène tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, le pentylène, l'hexylène, les groupements arylène tels que le phénylène.

De préférence, Z est un groupe alkylène, et mieux éthylène.

20 Ces polymères peuvent présenter en moyenne au moins 1,2 groupements terminaux ou chaînes terminales trialcoxysilanes par molécule, et de préférence en moyenne au moins 1,5 groupements terminaux trialcoxysilanes par molécule. Ces polymères pouvant présenter au moins 1,2 groupements terminaux trialcoxysilanes par molécule, certains peuvent comprendre d'autre types de groupes terminaux tels que des groupements terminaux de formule CH<sub>2</sub>=CH-SiR<sup>9</sup><sub>2</sub>- ou de formule R<sup>6</sup><sub>3</sub>-Si-, dans laquelle R<sup>9</sup> est tel que défini plus haut et chaque groupe R<sup>6</sup> est indépendamment choisi parmi les groupes R<sup>9</sup> ou vinyle. On peut citer comme exemples de tels groupements terminaux les groupes triméthoxysilane, triéthoxysilane, vinyldiméthoxysilane et vinylméthoxyphénylsilane.

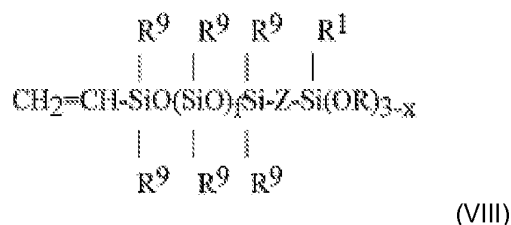
25 De tels polymères sont notamment décrits dans les documents US 30 3 175 993, US 4 772 675, US 4 871 827, US 4 888 380, US 4 898 910, US 4 906 719 et US 4 962 174 dont le contenu est incorporé par référence à la présente demande.

On peut citer à titre de composé X et / ou Y en particulier le polymère de formule :



dans laquelle R, R<sup>1</sup>, R<sup>9</sup>, Z, x et f sont tels que décrits plus haut.

5 Les composés X et / ou Y peuvent également comprendre un mélange de polymère de formule (VII) ci-dessus avec des polymères de formule (VIII) suivante :



dans laquelle R, R<sup>1</sup>, R<sup>9</sup>, Z, x et f sont tels que décrits plus haut.

10 Lorsque le composé X et / ou Y polyorganosiloxanes à groupe(s) alcoxysilane(s) comprend un tel mélange, les différents polyorganosiloxanes sont présents en des teneurs telles que les chaînes organosilyle terminales représentent moins de 40 %, de préférence moins de 25 % en nombre des chaînes terminales.

15 Les composés X et / ou Y polyorganosiloxanes particulièrement préférés sont ceux de formule (VII) décrits ci-dessus. De tels composés X et / ou Y sont décrits par exemple dans le document WO 01/96450.

Comme indiqué plus haut, les composés X et Y peuvent être identiques ou différents.

20 Selon une variante, l'un des 2 composés réactifs X ou Y est de nature silicone et l'autre est de nature organique. Par exemple le composé X est choisi parmi les oligomères ou polymères organiques ou les oligomères ou polymères hybrides organique / silicone, lesdits polymères ou oligomères comprenant au moins deux groupements alcoxysilanes et Y est choisi parmi les composés  
25 siliconés tels que les polyorganosiloxanes décrits ci-dessus. En particulier, les oligomères ou polymères organiques sont choisis parmi les oligomères ou polymères vinyliques, (méth)acryliques, polyesters, polyamides, polyuréthanes et / ou polyurées, polyéthers, polyoléfines, perfluoropolyéthers, dendrimères et polymères hyper-ramifiés organiques, et leurs mélanges.

Les polymères organiques de nature vinylique ou (méth)acrylique, porteurs de groupes latéraux alcoxysilanes, pourront en particulier être obtenus par copolymérisation d'au moins un monomère organique vinylique ou (méth)acrylique avec un (méth)acryloxypropyltriméthoxysilane, un vinyl triméthoxysilane, un vinyltriéthoxysilane, un allyltriméthoxysilanes, etc.

On peut citer par exemple les polymères (méth)acryliques décrits dans le document de KUSABE.M, Pitture e Verniei – European Coating ; 12-B, pages 43-49, 2005, et notamment les polyacrylates à groupes alcoxysilanes référencés MAX de Kaneka ou ceux décrits dans la publication de PROBSTER, M, Adhesion-Kleben & Dichten, 2004, 481 (1-2), pages 12-14.

Les polymères organiques résultant d'une polycondensation ou d'une polyaddition, tel que les polyesters, polyamides, polyuréthanes et / ou polyurées, polyéthers, et porteurs de groupes alcoxysilanes latéraux et / ou terminaux, pourront résulter par exemple de la réaction d'un prépolymère oligomère tel que décrit plus haut avec l'un des co-réactifs silanes suivant porteurs d'au moins un groupe alcoxysilane : aminopropyltriméthoxysilane, aminopropyltriéthoxysilane, aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, glycidoxypropyltriméthoxysilane, glycidoxypropyltriéthoxysilane, époxycyclohexyléthyltriméthoxysilane, mercaptopropyltriméthoxysilane.

Des exemples de polyéthers et de polyisobutylènes à groupes alcoxysilanes sont décrits dans la publication de KUSABE.M., Pitture e Verniei – European Coating ; 12-B, pages 43-49, 2005. Comme exemple de polyuréthanes à groupes alcoxysilanes terminaux , on peut citer ceux décrits dans le document PROBSTER, M., Adhesion-Kleben & Dichten, 2004, 481 (1-2), pages 12-14 ou encore ceux décrits dans le document LANDON, S., Pitture e Verniei vol. 73, N° 11 , pages 18-24, 1997 ou dans le document HUANG, Mowo, Pitture e Verniei vol. 5, 2000, pages 61-67, on peut notamment citer les polyuréthanes à groupes alcoxysilanes de OSI-WITCO-GE.

A titre de composés X et / ou Y polyorganosiloxanes, on peut citer les résines de type MQ ou MT portant elle-même des extrémités alcoxysilanes et / ou silanols comme par exemple les résines poly(isobutylsilsesquioxane) fonctionnalisées par des groupes silanols proposées sous la référence SST-S7C41 (3 groupes Si-OH) par la société Gelest.

## 35 **2a Composés réactifs additionnels**

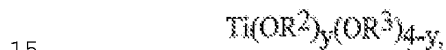
La composition conforme à la présente invention peut comprendre en outre un composé réactif additionnel comprenant au moins deux groupes alcoxysilane ou silanol.

On peut citer par exemple une ou des particules organiques ou minérales comprenant à leur surface des groupement alcoxysilanes et / ou silanols, par exemple des charges traitées en surface par de tels groupes.

### **2b Catalyseur**

La réaction de condensation peut se faire en présence d'un catalyseur à base de métal qui peut être présent dans la composition conforme à l'invention. Le catalyseur utile dans ce type de réaction est de préférence un catalyseur à base de titane.

On peut citer notamment les catalyseurs à base de tétraalcoxytitane de formule :



dans laquelle  $\text{R}^2$  est choisi parmi les radicaux alkyle tertiaires tels que le tert butyle, le tert amyle et le 2,4-diméthyl-3-pentyle ;  $\text{R}^3$  représente un radical alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, hexyle et y est un nombre allant de 3 à 4, mieux de 3,4 à 4.

Le catalyseur peut être présent dans la composition conforme à la présente invention en une teneur allant 0,0001 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

### **2c Diluant**

La composition conforme à l'invention peut comprendre en outre une huile siliconée volatile (ou diluant) destinée à faire diminuer la viscosité de la composition. Cette huile peut être choisie parmi les silicones linéaires à chaîne courte telles que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, les silicones cycliques telles que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la décaméthylclopentasiloxane et leurs mélanges.

Cette huile siliconée peut représenter de 5 % à 95 %, de préférence de 10 à 80 % en poids par rapport au poids de chaque composition.

A titre d'exemple d'une combinaison de composés X et Y porteurs de groupements alcoxysilanes et réagissant par condensation, on peut citer la combinaison des mélanges A' et B' suivants préparés par la société Dow

Corning :

**Mélange A' :**

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Bis-Triméthoxysiloxyethyl Tetraméthylsiloxylethyl Diméthicone (1)	PMN87176	25-45	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	5-20	Charge
Disiloxane	107-46-0	30-70	Solvant

5

**Mélange B' :**

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Disiloxane	107-46-0	80-99	Solvant
Tetra T Butyl Titanate	-	1-20	Catalyseur

- 10 Il est d'ailleurs à noter que les composés X et Y identiques sont réunis dans le mélange A'.

**3/ Réticulation en présence de peroxyde :**

- 15 Cette réaction se fait de préférence par chauffage à une température supérieure ou égale à 50 °C, de préférence supérieure ou égale à 80 °C, allant jusqu'à 120 °C.

Les composés X et Y, identiques ou différents, comprennent dans ce cas au moins deux groupements latéraux -CH<sub>3</sub> et / ou au moins deux chaînes latérales portant un groupement -CH<sub>3</sub>.

- 20 Les composés X et Y sont de préférence siliconés et peuvent être choisis par exemple parmi les polydiméthylsiloxanes linéaires non volatiles de haut poids moléculaire, ayant un degré de polymérisation supérieur à 6 présentant au moins deux groupements latéraux -CH<sub>3</sub> reliés à l'atome de silicium et / ou au moins deux chaînes latérales portant un groupement -CH<sub>3</sub>. On peut  
25 citer par exemple les polymères décrits dans le Catalogue « Reactive Silicones » de la société Gelest Inc., Edition 2004, page 6, et notamment les copolymères (aussi appelés gommés) de vinylméthylsiloxane-diméthylsiloxane de poids

moléculaires allant de 500 000 à 900 000 et de viscosité supérieure à 2 000 000 cSt.

A titre de peroxydes utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle et leurs  
5 mélanges.

Selon un mode de réalisation, la réaction d'hydrosilylation ou la réaction de condensation ou bien encore la réaction de réticulation en présence d'un peroxyde entre les composés X et Y est accélérée par un apport de chaleur en élevant par exemple la température du système entre 25 °C et 180 °C. Le  
10 système réagira notamment sur les fibres kératiniques.

D'une façon générale, quel que soit le type de réaction par laquelle les composés X et Y réagissent ensemble, le pourcentage molaire de X par rapport à l'ensemble des composés X et Y, c'est-à-dire le ratio  $X / (X+Y) \times 100$ , peut varier de 5 % à 95 %, de préférence de 10 % à 90 %, mieux encore de 20  
15 % à 80 %.

De même, le pourcentage molaire de Y par rapport à l'ensemble des composés X et Y, c'est-à-dire le ratio  $Y / (X+Y) \times 100$ , peut varier de 5 % à 95 %, de préférence de 10 % à 90 %, mieux encore de 20 % à 80 %.

Le composé X peut présenter une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 150 à 1 000 000, de préférence de 200 à 800 000, de préférence encore de 200 à 250 000.  
20

Le composé Y peut présenter une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 200 à 1 000 000, de préférence de 300 à 800 000, de préférence encore de 500 à 250 000.

Le composé X peut représenter de 0,5 % à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 90 % et mieux de 5 % à 80 %.  
25

Le composé Y peut représenter de 0,05 % à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 90 % et mieux de 0,2 % à 80 %.  
30

Le ratio entre les composés X et Y peut être varié de manière à moduler la vitesse de réaction et donc la vitesse de formation du film ou encore de manière à adapter les propriétés du film formé (par exemple ses propriétés adhésives) selon l'application recherchée.

En particulier, les composés X et Y peuvent être présents en un ratio X / Y molaire allant de 0,05 à 20 et mieux de 0,1 à 10.  
35

La composition de l'invention peut contenir de l'eau ou un ou plusieurs solvants organiques, ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques.

Par solvant organique, on entend une substance organique liquide  
5 à la température de 25°C à pression atmosphérique (760mm de Hg) capable de dissoudre une autre substance sans la modifier chimiquement.

Le ou les solvants organiques utiles dans la présente invention sont distincts des composés X et Y définis précédemment.

Le solvant organique est par exemple choisi parmi les alcools  
10 aromatiques tels que l'alcool benzylique ; les alcools gras liquides , notamment en C10-C30; les polyols modifiés ou non tels que le glycérol, le glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, le butylène glycol, le butyle diglycol ; les silicones volatiles telles que les silicones linéaires à chaîne courte l'héxaméthylsiloxane, l'octométhyltrisiloxane, les silicones cycliques, tels que  
15 l'octaméthyl cyclotetrasiloxane, la décaméthylcyclopentasiloxane, la dodecaméthylcyclohexasiloxane, les polydiméthylsiloxanes modifiées ou non par des fonctions alkyle et/ou amine et/ou imine et/ou fluoroalkyl et/ou carboxylique et/ou betaine et/ou ammonium quaternaire, les polydiméthylsiloxanes modifiées liquides, les huiles minérales, organiques ou  
20 végétales, les alcanes et plus particulièrement les alcanes de C5 à C10 ; les acides gras liquides, les esters gras liquides et plus particulièrement les benzoates ou les salicylates d'alcool gras liquides.

La composition de l'invention peut contenir, outre le ou les solvants organiques, de l'eau dans des proportions variant de 1 à 99 %, de préférence  
25 de 1 à 50 % par rapport au poids total de la composition. Cependant, selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention est anhydre c'est-à-dire contenant moins de 1% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition.

La composition de traitement des cheveux et/ou la composition de  
30 démaquillage peuvent comprendre des additifs cosmétiques additionnels.

A titre d'exemple, on peut citer notamment les charges, les pigments classiques, les nacres, les pigments à effet, les pigments fluorescents, photochromes ou thermochromes, les nacres ou les paillettes, les agents antipelliculaires ou anti-séborrhéiques, les parfums, les hydroxyacides, les  
35 électrolytes, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non, les vitamines, les provitamines tels que le panthénol, les polymères anioniques ou non ioniques, les protéines, les hydrolysats de protéines, l'acide méthyl-18

eicosanoïque, les composés de type céramide, les esters d'acides carboxyliques, les agents antioxydants, les agents séquestrants, les tampons, les agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents stabilisants, des agents opacifiants, ainsi que les mélanges de ces différents.

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

Ces compositions peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que des lotions, des aérosols, des mousses et être appliquées sous forme de shampooing ou d'après-shampooing.

Dans le cas des aérosols, la composition de l'invention peut contenir un propulseur. Le propulseur est constitué par les gaz comprimés ou liquéfiés usuellement employés pour la préparation de compositions aérosols. On emploiera de manière préférentielle l'air, le gaz carbonique, l'azote comprimé ou encore un gaz soluble tel que le diméthyléther, les hydrocarbures halogénés (fluorés en particuliers) ou non et leurs mélanges. On pourra le cas échéant utiliser des aérosols à poche(s) contenant une ou plusieurs poches.

L'invention est illustrée plus en détails par les exemples décrits ci-après.

Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

### Exemple 1

Dans les exemples de composition décrits ci-après, on utilise pour le traitement des cheveux la combinaison des mélanges A1 et B1 suivants préparés par la société Dow Corning :

MELANGE A1 :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxo-terminated	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
1,3-Diethenyl-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane complexes	68478-92-2	Trace	Catalyseur
Tetramethyldivinyldisiloxane	2627-95-4	0.1-1	Polymère

## MELANGE B1 :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxo- terminated	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
Dimethyl, Methylhydrogen Siloxane, trimethylsiloxo- terminated	68037-59-2	1-10	Polymère

5 Composition A

Mélange A1.....50%

D5...( cyclopentadiméthylsiloxane ).....50%

Composition B

10 Mélange B1.....50%

D5 ( cyclopentadiméthylsiloxane ).....50%

Les compositions A et B sont mélangées avec le rapport 1/1 pondéral avant l'application sur cheveux courts, humides. Les cheveux sont séchés à l'air libre pendant 30 minutes puis mis sous casque pendant 30 min. Nous obtenons des effets coiffants longue tenue et résistants aux shampooings.

**Démaquillant :**

D5 (cyclopentadiméthylsiloxane).....50%

20 Myristate d'isopropyle.....50%

La coiffure peut être démaquillée au moment voulu. Le démaquillant est appliqué sur les cheveux pour bien imbiber les mèches traitées. On laisse agir pendant 5 à 10 min puis les produits sont éliminés à l'aide d'un peigne puis au shampooing.

**REVENDEICATIONS**

- 5           1.           Procédé de procédé de démaquillage des cheveux traités  
au préalable au moyen d'une composition de traitement comprenant au moins un  
composé X, au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant  
siliconé, les composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une  
réaction d'hydrosilylation, ou par une réaction de condensation ou par une  
10 réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, ce procédé de démaquillage  
comprenant l'application sur les cheveux d'une composition démaquillante  
contenant un corps gras liquide.
2.           Procédé selon la revendication 1 dans lequel le corps gras  
liquide est choisi parmi les huiles siliconées.
- 15           3.           Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'huile  
siliconée est une polydiméthylsiloxane.
4.           Procédé selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, dans lequel l'huile siliconée est choisie parmi  
l'octaméthyltétrasiloxane, la cyclopentadiméthylsiloxane, l'octaméthyltrisiloxane,  
20 le décamméthyltétrasiloxane, le dodécamméthylpentasiloxane et leur mélange.
5.           Procédé selon la revendication 1 dans lequel le ou les corps  
gras liquides sont choisis parmi les esters gras, les acide gras et les alcools gras.
6.           Procédé selon la revendication 5 dans lequel le corps gras  
est choisi parmi l'acétate d'octyle, l'acétate de dodécyle, l'isononate d'octyle, le  
25 palmitate d'isopropyle, et le myristate d'isopropyle.
7.           Procédé selon l'une quelconque des revendications  
précédentes dans lequel le corps gras est un mélange de D5 et myristate  
d'isopropyle.
8.           Procédé selon l'une quelconque des revendications  
30 précédentes dans lequel la composition démaquillante comprend au moins un  
tensio-actif.
9.           Procédé selon la revendication 8 dans lequel le tensioactif  
est choisi parmi le chlorure de béhényl triméthyl ammonium, chlorure de cétyl  
triméthyl ammonium, le mono laurate de sorbitane, les  $\alpha$ -oléfines sulfonates, les  
35 alkyléthersulfates, les alkylsulfates, les alkyléther phosphates, les alkyléther  
carboxylates, les amides grasses, les bétaines, les alkylpolyglycosides et leur  
mélange.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel le tensio-actif est cationique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition démaquillante est sous forme d'émulsion  
5 Huile dans Eau ou Eau dans Huile.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de traitement est mise en œuvre en présence d'au moins un catalyseur.

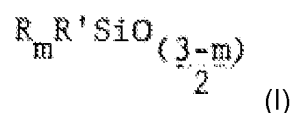
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés X et Y sont susceptibles de réagir par  
10 hydrosilylation.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les composés siliconés comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le composé X est un polyorganosiloxane comprenant une chaîne principale siliconée dont les groupements aliphatiques insaturés sont pendants à la chaîne principale (groupe latéral) ou situés aux extrémités de la chaîne principale du composé (groupe terminal).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés liés chacun à un atome de silicium

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant  
25 des unités siloxanes de formule :



dans laquelle :

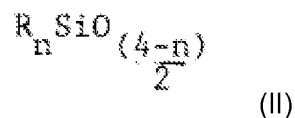
- R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- 30 - m est égal à 1 ou 2 et
- R' représente un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé comprenant de 2 à 10, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone ou un groupement hydrocarboné cyclique insaturé comprenant de 5 à 8 atomes de carbone.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane de formule (I) est tel que R' représente un groupe vinyle ou un groupe -R''-CH=CHR''' dans lequel R'' est une chaîne hydrocarbonée aliphatique divalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, liée à l'atome de silicium et R''' est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un atome d'hydrogène.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que R représente un radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ou encore un groupement phényle et R' est un groupe vinyle.

5

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes comprennent en outre des unités de formule



10 dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est égal à 1, 2 ou 3.

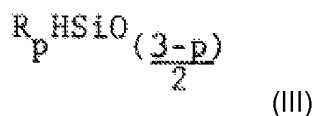
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les oligomères ou polymères organiques, les oligomères ou polymères hybrides organique/silicone, lesdits oligomères ou polymères portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs et leurs mélanges.

15

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le composé Y est choisi parmi les organosiloxanes comprenant au moins deux groupes Si-H libres.

20

23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que le composé Y est choisi parmi les organosiloxanes comprenant au moins une unité alkylhydrogénosiloxanes de formule suivante :



25

dans laquelle :

R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle, et p est égal à 1 ou 2.

30

24. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé Y est tel que les radicaux R représentent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence méthyle.

35

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que les organosiloxanes Y comprennent au moins deux

unités alkylhydrogénosiloxane de formule  $-(\text{H}_3\text{C})(\text{H})\text{Si}-\text{O}-$  et comprennent éventuellement des unités  $-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}-$

26. Procédé selon l'une des revendications 13 à 25, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur à base de platine ou d'étain présent dans l'une ou l'autre des compositions comprenant X et/ou Y ou dans une composition séparée.

27. Procédé selon la revendication précédente 26 caractérisé en ce que le catalyseur représente de 0,0001% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

28. Procédé selon l'une des quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que le composé X est un polydiméthylsiloxane à groupements vinyliques terminaux et le composé Y est un méthylhydrogénosiloxane.

29. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le composé X et le composé Y sont susceptibles de réagir par condensation.

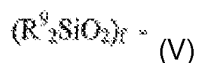
30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que les composés X et/ou Y, identiques ou différents, sont des composés siliconés dont la chaîne principale comprend au moins deux groupes alcoxysilane et/ou au moins deux groupes silanol (Si-OH), latéraux et/ou en bout de chaîne.

31. Procédé selon la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce que les composés X et/ou Y, identiques ou différents comprennent de façon majoritaire des unités de formule



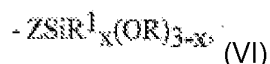
dans laquelle les  $\text{R}^9$  représentent indépendamment un radical choisi parmi les groupes alkyles comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, le phényle, les groupes alkyl fluorés, et s est égal à 0, 1, 2 ou 3.

32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que les composés X et/ou Y, identiques ou différents comprennent des unités de formule



dans laquelle  $R^9$  est tel que défini dans la revendication 31, et f varie de 2 à 5000.

33. Procédé selon l'une des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que les composés X et/ou Y comprennent au moins deux groupes trialcoxysilane terminaux par molécule de polymère, lesdits groupes ayant la formule suivante



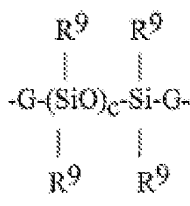
dans laquelle

les radicaux R représentent indépendamment un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle,

$R^1$  est un groupe méthyle ou éthyle,

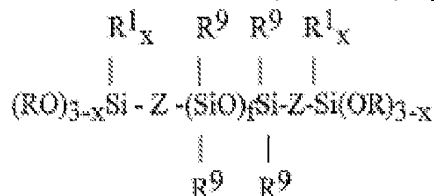
x est égal à 0 ou 1, de préférence x est égal à 0 et

Z est choisi parmi : les groupes hydrocarbonés divalents ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone, les combinaisons de radicaux hydrocarbonés divalents et de segments siloxanes de formule (IX) :



$R^9$  étant tel que défini dans la revendication 31, G est un radical hydrocarboné divalent ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone et c est un entier allant de 1 à 6.

34. Procédé selon l'une des revendications 30 à 33, caractérisé en ce que les composés X et/ou Y sont choisis parmi les polymères de formule :



(VII)

dans laquelle R,  $R^1$ ,  $R^9$ , Z, x et f sont tels que définis dans l'une des revendications 26 à 28.

35. Procédé selon l'une des revendications 29 à 34, caractérisé en ce que au moins l'une des compositions comprend un catalyseur à base de titane.

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 30, caractérisé en ce que les composés X et Y représentent un mélange de polydiméthylsiloxanes à groupements méthoxysilanes.

5 37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce que les composés X et Y sont susceptibles de réagir par réticulation en présence de peroxyde.

10 38. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé X présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 150 à 1 000 000, de préférence de 200 à 800 000, de préférence encore de 200 à 250 000.

15 39. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé Y présente une masse moléculaire en poids (Mw) allant de 200 à 1 000 000, de préférence de 300 à 800 000, de préférence encore de 500 à 250 000.

20 40. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé X représente de 0,1 % à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 20 % en poids.

25 41. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé Y représente 0,1 % à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 20 % en poids.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 687035  
FR 0655752

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		
Y	DE 198 27 662 A1 (HENKEL KGAA [DE]; SIDOBRE SINNOVA SA [FR]) 23 décembre 1999 (1999-12-23) * page 2, ligne 26 - ligne 30 * * page 2, ligne 34 - page 3, ligne 42 * -----	1-41	A61K8/92 A61K8/89 A61Q5/00
Y	DATABASE WPI Week 199706 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1997-061701 XP002443482 & JP 08 310924 A (NAKAMURA M) 26 novembre 1996 (1996-11-26) * abrégé *	1-41	
Y	DATABASE WPI Week 200676 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-735116 XP002443483 & JP 2006 265125 A (KOSE KK) 5 octobre 2006 (2006-10-05) * abrégé *	1-41	
X	WO 00/53153 A (OREAL [FR]; QUINN FRANCIS [FR]; GIUSTINIANI PASCAL [FR]; SANCHEZ CLEME) 14 septembre 2000 (2000-09-14) * page 1, ligne 4 - ligne 7 * * page 1, ligne 27 - page 2, ligne 2 * * page 4, ligne 15 - ligne 17 * * page 4, ligne 24 - ligne 26 * -----	1-41	A61K A61Q
Y	US 2002/018791 A1 (VATTER MICHAEL LEE [US] ET AL) 14 février 2002 (2002-02-14) * exemples 7,8 *	1-41	
Y	US 6 437 163 B1 (BRANLARD PAUL [FR] ET AL) 20 août 2002 (2002-08-20) * alinéa [0045] - alinéa [0068] * -----	1-41	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juillet 2007		KRATTINGER, B	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 3

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 687035  
FR 0655752

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		
Y	EP 1 132 430 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 12 septembre 2001 (2001-09-12) * exemples 1-8 *	1-41	
E	WO 2007/071886 A (OREAL [FR]; BENABDILLAH KATARINA [FR]; COTHIAS PASCALE [FR]) 28 juin 2007 (2007-06-28) * exemples 3-5 *	1-41	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		20 juillet 2007	KRATTINGER, B
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0655752 FA 687035**

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 20-07-2007

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
DE 19827662 A1	23-12-1999	WO 9966884 A1 EP 1098625 A1 JP 2002518421 T	29-12-1999 16-05-2001 25-06-2002
JP 8310924 A	26-11-1996	AUCUN	
JP 2006265125 A	05-10-2006	AUCUN	
WO 0053153 A	14-09-2000	AU 3295500 A CA 2364177 A1 EP 1158951 A1 FR 2790664 A1 JP 2003504305 T	28-09-2000 14-09-2000 05-12-2001 15-09-2000 04-02-2003
US 2002018791 A1	14-02-2002	AU 8049901 A WO 0203933 A2	21-01-2002 17-01-2002
US 6437163 B1	20-08-2002	AU 8985698 A DE 69813306 D1 DE 69813306 T2 EP 1068256 A1 WO 9952965 A1 FR 2777287 A1 JP 2002511510 T	01-11-1999 15-05-2003 12-02-2004 17-01-2001 21-10-1999 15-10-1999 16-04-2002
EP 1132430 A1	12-09-2001	CA 2340498 A1 DE 60114488 D1 DE 60114488 T2 JP 2001261835 A RU 2205624 C2 US 6365670 B1	10-09-2001 08-12-2005 27-04-2006 26-09-2001 10-06-2003 02-04-2002
WO 2007071886 A	28-06-2007	FR 2894817 A1	22-06-2007