

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.11.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.05.03 Bulletin 03/19.

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) : LEGRAND FREDERIC et MILLE-
QUANT JEAN MARIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION REDUCTRICE POUR LE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UNE
SILICONE AMINEE PARTICULIERE.

⑤⑦ La présente demande concerne une composition cos-
métique destinée au traitement des fibres kératiniques hu-
maines et plus particulièrement des cheveux comprenant
dans un milieu cosmétiquement acceptable:

(i) au moins un agent réducteur et,

(ii) au moins une silicone aminée aminoéthyliminoalkyl
(C₄-C₈),

et ses utilisations pour la décoloration et la déformation
permanente des fibres kératiniques humaines.

L'invention concerne également les procédés et les dis-
positifs de décoloration ou de déformation permanente des
fibres kératiniques humaines mettant en oeuvre ladite com-
position.

FR 2 831 817 - A1



COMPOSITION REDUCTRICE POUR LE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UNE SILICONE AMINEE PARTICULIERE

La présente demande concerne une composition cosmétique destinée au traitement des
5 fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable :

- (i) au moins un agent réducteur et,
- (ii) au moins une silicone aminée aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈).

Elle concerne aussi ses utilisations pour la décoloration et la déformation permanente
10 des fibres kératiniques humaines et les procédés et dispositifs de décoloration ou de déformation permanente mettant en oeuvre ladite composition.

Il est connu de décolorer les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains,
15 avec des compositions de décoloration contenant un ou plusieurs agents oxydants. Parmi les agents oxydants classiquement utilisés, on peut citer le peroxyde d'hydrogène ou des composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse, tels que le peroxyde d'urée ou les persels comme les perborates, les percarbonates et les persulfates, le peroxyde d'hydrogène et les persulfates étant particulièrement préférés.

20 Mais il est également connu de décolorer les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux et en particulier les cheveux teints artificiellement avec des colorants exogènes, à l'aide d'agents réducteurs tels que l'acide ascorbique ou les thiols comme la cystéine.

Il est connu aussi de procéder à la déformation permanente des cheveux en appliquant sur ceux-ci des compositions contenant un ou plusieurs réducteurs, les cheveux ayant
25 été, de préférence, préalablement mis sous tension, en particulier à l'aide de dispositifs mécaniques tels que des bigoudis, les cheveux ainsi réduits étant alors réoxydés dans la forme souhaitée, le plus souvent après rinçage, par l'intermédiaire de l'oxygène de l'air, mais plus généralement via un oxydant qui est de préférence choisi parmi l'eau oxygénée ou les bromates alcalins.

30 Les réducteurs préférentiellement utilisés dans le cadre de la déformation permanente des cheveux sont les thiols tels que l'acide thioglycolique, ses sels et ses esters, l'acide thiolactique et ses sels, la cystéine ou la cystéamine, et les sulfites.

Les compositions destinées à la décoloration des cheveux à l'aide d'agents réducteurs se
35 présentent principalement sous forme de compositions prêtes à l'emploi constituées de produits anhydres (poudres ou crèmes) contenant le ou les agents réducteurs que l'on

mélange au moment de l'emploi avec une composition aqueuse contenant éventuellement un agent de pH. Les compositions de décoloration se présentent également sous forme de compositions prêtes à l'emploi aqueuses contenant le ou les agents réducteurs au pH approprié.

5

Les compositions réductrices pour la déformation permanente des cheveux se présentent généralement sous forme de compositions aqueuses prêtes à l'emploi ou sous forme de compositions anhydres pulvérulentes ou liquides que l'on mélange au moment de l'emploi avec une composition aqueuse au pH approprié.

10

Par ailleurs, il est connu que le traitement de déformation permanente des cheveux et surtout le traitement de décoloration est souvent agressif et conduit à de mauvaises propriétés cosmétiques des cheveux tels qu'un démêlage difficile, un toucher désagréable, ou des cheveux rêches, ternes ou encore chargés d'électricité statique, et à une dégradation des fibres.

15

La demanderesse, après d'importantes recherches menées sur la question, vient maintenant de découvrir qu'en utilisant une silicone aminée particulière définie ci-après dans une composition réductrice pour la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines, elle pouvait remédier à tous ces inconvénients, avec des effets conditionneurs et rémanents supérieurs à ceux des systèmes antérieurement utilisés, sans pour autant altérer la puissance et l'homogénéité desdites décolorations ou déformations permanentes.

20

Ainsi l'état des fibres est amélioré et celles-ci conservent leur toucher doux, leur facilité de démêlage et leur brillance après plusieurs shampooings.

25

Par amélioration de l'état de la fibre on entend une diminution de la porosité ou de la solubilité alcaline de la fibre et une amélioration des propriétés cosmétiques et en particulier du lissage, de la douceur et de la facilité de démêlage et de coiffage.

30

Cet effet est rémanent, c'est à dire durable.

La porosité se mesure par la fixation à 37°C et à pH10, en 2 minutes, de la 2-nitro paraphénylènediamine à 0,25% dans un mélange éthanol / tampon pH 10 (rapport volumique 10/90).

La solubilité alcaline correspond à la perte de masse d'un échantillon de 100 mg de fibres kératiniques sous l'action de la soude décinormale pendant 30 minutes à 65°C.

35

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique destinée au traitement des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable :

- 5 (i) au moins un agent réducteur et,
(ii) au moins une silicone aminée aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈).

La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation de ces silicones aminées aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈) dans une composition prête à l'emploi pour la décoloration
10 ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration ou la déformation permanente, au moins un agent réducteur.

Par "composition prête à l'emploi" on entend, au sens de l'invention, la composition
15 destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

Lorsque la composition prête à l'emploi résulte du mélange extemporané de plusieurs
20 compositions, la silicone aminée selon l'invention peut être présente dans une ou plusieurs ou dans la totalité des compositions mélangées.

De la sorte, la silicone aminée selon l'invention peut être présente dans une composition anhydre sous forme de poudre de préférence pulvérulente ou de crème et/ou dans une ou plusieurs compositions aqueuses.

25 De préférence selon l'invention, la ou les silicones aminées selon l'invention sont présentes dans au moins une composition aqueuse que l'on mélange au moment de l'emploi avec une composition soit aqueuse soit anhydre sous forme de poudre ou de crème et contenant au moins un agent réducteur.

30 Une autre forme préférée de l'invention est une composition unique contenant le ou les agents réducteurs et le ou les silicones aminées selon l'invention.

Un autre objet visé par la présente invention est l'utilisation de ces silicones aminées dans une composition anhydre contenant au moins un agent réducteur, ladite composition étant destinée à être diluée avant application sur les fibres.

35

L'invention vise également un procédé de décoloration et un procédé de déformation permanente des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux utilisant la composition de décoloration ou de déformation permanente prête à l'emploi telle que décrite ci-avant, l'application de ladite composition pouvant être suivie, dans le cas de la déformation permanente, par l'application, éventuellement après rinçage, d'une composition oxydante.

L'invention vise aussi des dispositifs de décoloration ou "Kits" d'emballage contenant une telle composition prête à l'emploi.

10

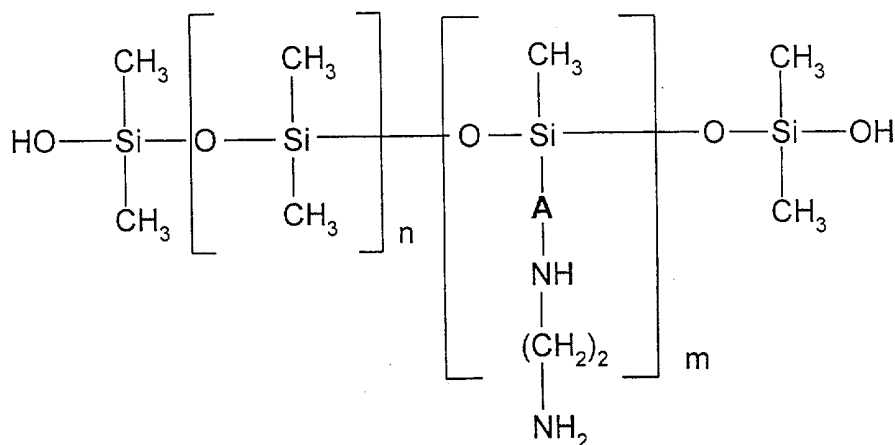
Ainsi, un dispositif à deux compartiments comprend un premier compartiment contenant au moins une poudre ou une crème anhydre ou une composition aqueuse, et le deuxième compartiment une composition aqueuse, l'un au moins des deux compartiments comprenant au moins un agent réducteur et l'un au moins des deux compartiments comprenant au moins une silicone aminée selon l'invention.

15

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

20 Silicones aminées

Les silicones aminées selon l'invention présentent la formule suivante :



dans laquelle :

25 A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₄-C₈ et de préférence en C₄

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre allant de 0 à 1 999 et

notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre allant de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10.

La viscosité du polymère est de préférence supérieure à 25 000 mm²/s à 25°C.

- 5 Plus préférentiellement, cette viscosité peut aller de 30 000 à 200 000 mm²/s à 25°C et encore plus préférentiellement de 30 000 à 150 000 mm²/s à 25°C.

La viscosité des silicones est par exemple mesurée selon la norme « ASTM 445 Appendice C ».

- 10 La silicone aminée présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de préférence de 2000 à 1000000 et encore plus particulièrement de 3500 à 200000.

Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées sont mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est

- 15 le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5% en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

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

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

Les particules de silicone dans l'émulsion ont une taille moyenne allant généralement de 3 nm à 500 nanomètres, de préférence de 5 nm à 300 nanomètres, plus particulièrement

25 de 10 nm à 275 nanomètres et encore plus particulièrement de 150 nm à 275 nanomètres.

Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8299® de la société DOW CORNING.

30

La silicone aminée est utilisée de préférence dans la composition réductrice en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité va de 0,1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

35

Agents réducteurs

Les agents réducteurs utilisables selon l'invention sont choisis de préférence dans le groupe formé par les thiols tels que la cystéine, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, leurs sels et leurs esters, la cystéamine et ses sels, ou les sulfites.

- 5 Dans le cas des compositions destinées à la décoloration, on peut aussi utiliser l'acide ascorbique, ses sels et ses esters, l'acide érythorbique, ses sels et ses esters, les sulfinates comme l'hydroxyméthanesulfinat de sodium.

- 10 Ces réducteurs sont utilisés dans les compositions selon l'invention dans des concentrations comprises entre 0,1 et 30% environ, de préférence entre 0,5 et 20% environ en poids, par apport au poids total de la composition.

Agents ingrédients

- 15 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre des agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulose (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les
20 homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.

- Des compositions préférées selon la présente invention comprennent en outre au moins un polymère associatif ionique ou non ionique choisi par exemple parmi les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN ®TR1 ou TR2 par la société
25 GOODRICH, SALCARE SC90® par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN® 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS® T210 et T212 par la société AKZO, dans la proportion de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

- D'autres compositions préférées selon la présente invention comprennent en outre au
30 moins un polymère cationique ou amphotère bien connu de la technique dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques humaines dans la proportion de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

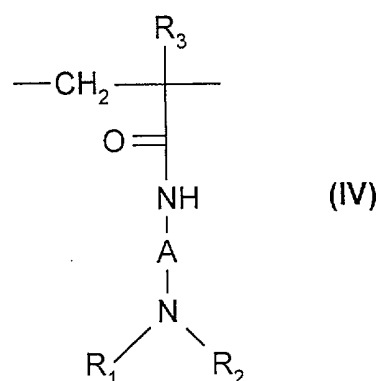
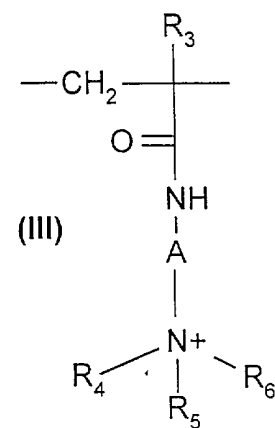
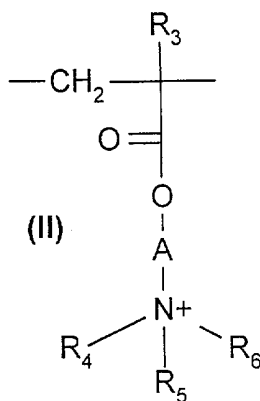
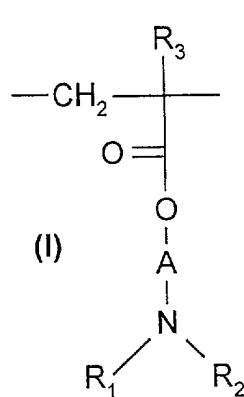
Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846,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

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

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

- 5 R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;
- A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R_4 , R_5 , R_6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18
- 10 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate
- 15 ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des

alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- 5 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- 10 - le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les
- 15 produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- 20 - les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .

25

- (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également
- 30 définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

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

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

10

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

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

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène
20 ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

25 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant
30 de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou
35 plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

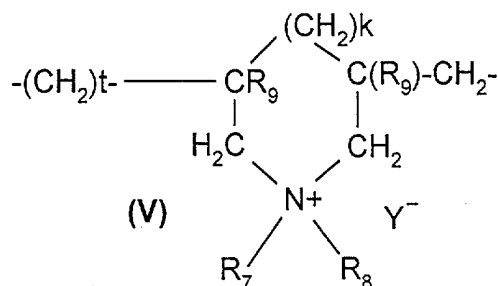
Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

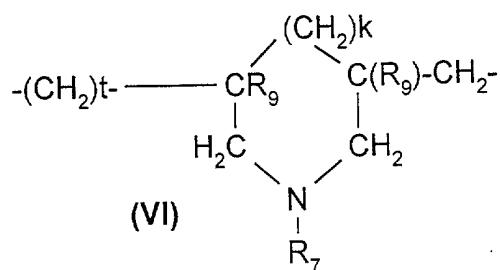
10

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

20 Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

25 (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

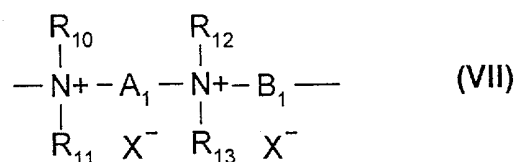




formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₇ et R₈ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammmonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammmonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

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



formule (VII) dans laquelle :

R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien

R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH-R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

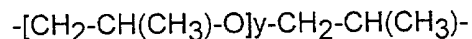
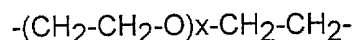
A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

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

A1, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement - (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence

entre 1 et 50, et D désigne :

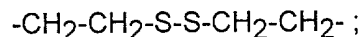
a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

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

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



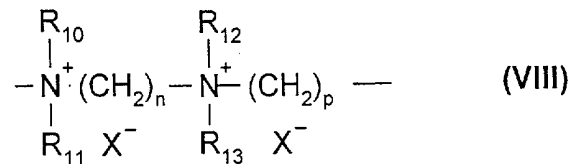
d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH-.

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

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

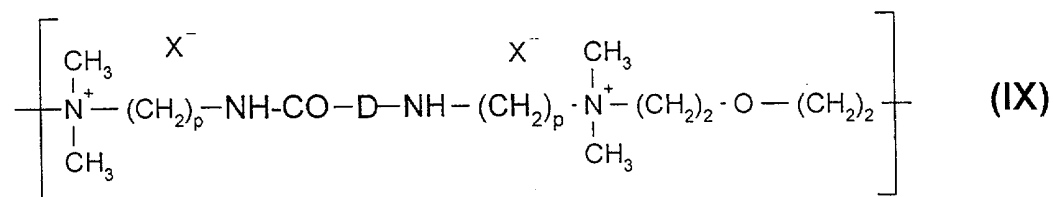
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

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



- 5 dans laquelle R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- 10 (11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



- dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou
15 peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_r - \text{CO}-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X^- est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

- 20 Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

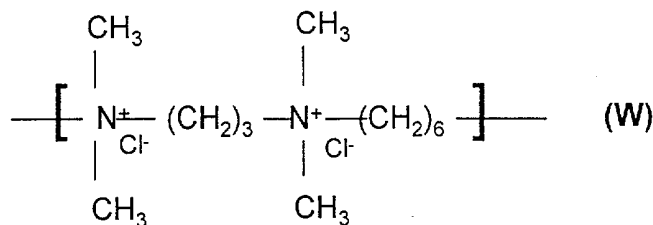
- (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et
25 FC 370 par la société B.A.S.F.

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

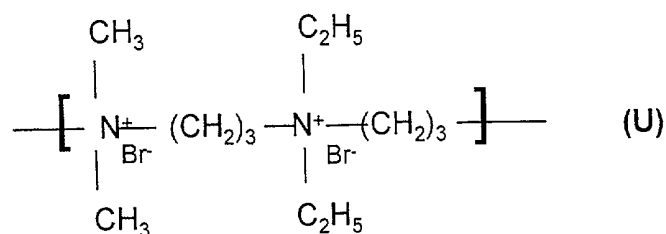
(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé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

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

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

- 5 La concentration en polymère cationique différent des poly(vinyl lactame) cationiques de la présente invention dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

10

Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un

15 atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

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

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

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus
- 30 particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les

dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

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

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

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

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

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

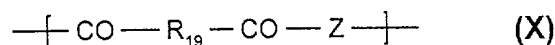
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

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

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

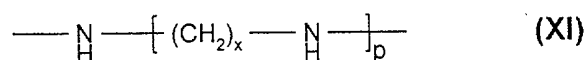
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R₁₉ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

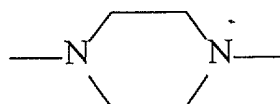
10 a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



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

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

15 b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

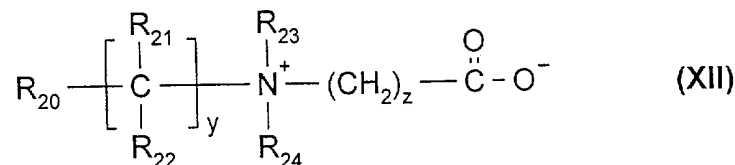


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

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

25 Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium
30 ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



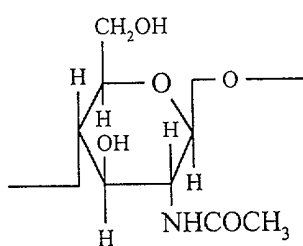
dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.

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

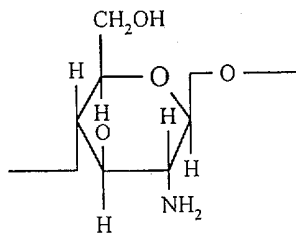
A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

15

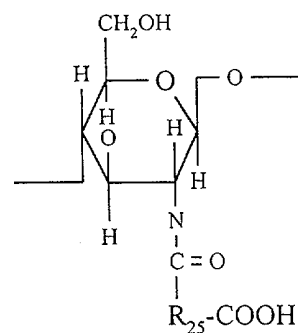
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



(XIII)



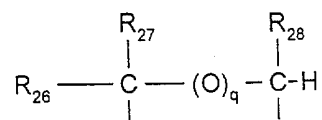
(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R_{25} représente un radical de formule :

20

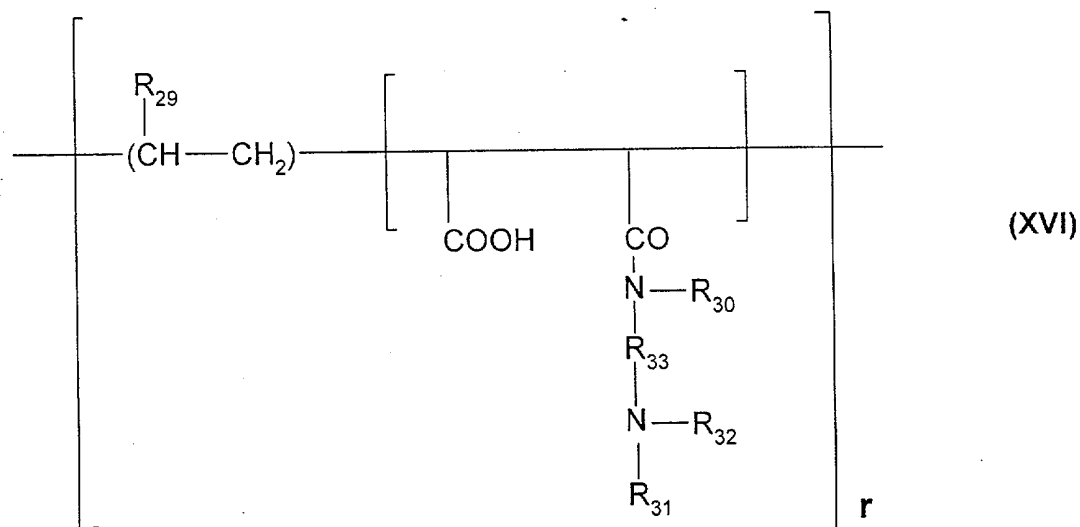


dans laquelle

- si $q=0$, R_{26} , R_{27} et R_{28} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{26} , R_{27} et R_{28} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- ou si $q=1$, R_{26} , R_{27} et R_{28} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

- (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



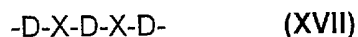
- dans laquelle R_{29} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{30} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la

formule : $-R_{33}-N(R_{31})_2$, R_{33} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

- 5 r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

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

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



où D désigne un radical

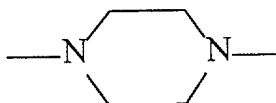


- et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en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

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



25

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non

par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine, telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (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, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄)

sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le
 5 radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 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
 10 acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C₆-C₂₄) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements
 15 oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

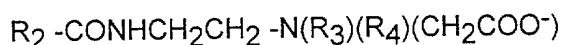
(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi
 20 (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 revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18
 25 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. 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
 30 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du 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 (C₁₀ - C₁₄)
 35 amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

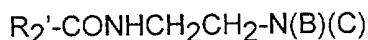
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne 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 (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

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 : R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₂' désigne un radical alkyle d'un acide R_g -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylampho-

dipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Coco-amphodipropionic acid.

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

5

(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trial kylbenzylammonium, de trial kylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

15 Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

20 Le pH de la composition prête à l'emploi est généralement compris entre environ 1,5 et 12.

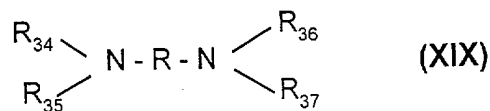
Plus préférentiellement, le pH des compositions de l'invention prêtes à l'emploi destinées à la décoloration est compris entre environ 1,5 et 10, et encore plus préférentiellement entre environ 1,5 et 7.

25 Plus préférentiellement, le pH des compositions de l'invention prêtes à l'emploi destinées à la déformation permanente est compris entre environ 6 et 12 et encore plus préférentiellement entre environ 7 et 11.

Ce pH peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en décoloration ou en déformation permanente des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins ou d'ammonium, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :

35



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₄, R₃₅, R₃₆ et R₃₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

5

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

10

Les agents alcalinisants ou acidifiants peuvent représenter environ 0,01 à 30% en poids du poids total de la composition de décoloration ou de déformation permanente.

15

Les compositions de l'invention peuvent également contenir des agents séquestrants comme par exemple l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA).

20

Lorsque les compositions contenant l'agent réducteur et le ou les silicones aminées selon l'invention sont sous forme anhydre (poudre ou crème), elles contiennent les agents principaux et additifs mentionnés ci-dessus sous forme de solides ou de liquides essentiellement anhydres.

25

Lorsque le milieu contenant l'agent réducteur est un milieu aqueux, il peut éventuellement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

30

La composition de décoloration ou de déformation permanente selon l'invention peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en décoloration ou en déformation permanente des fibres kératiniques humaines.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de décoloration ou de déformation permanente des fibres kératiniques selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10

De préférence, le procédé de décoloration selon l'invention consiste à appliquer la composition réductrice prête à l'emploi selon l'invention, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

15

De préférence, le procédé de déformation permanente selon l'invention consiste à appliquer la composition réductrice prête à l'emploi selon l'invention sur les fibres kératiniques sèches ou humides, à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer éventuellement les fibres, puis à appliquer une composition oxydante et laisser agir pendant un temps de pause compris entre 1 et 20 minutes et de préférence entre 1 et 10 minutes, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20

25 Des moyens mécaniques de mise sous tension des fibres kératiniques peuvent être utilisés avant, pendant ou après application de la composition réductrice et ôtés avant ou après le rinçage de la composition oxydante.

30

Des exemples concrets illustrant l'invention sont indiqués ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1 :

On a préparé la composition de décoloration aqueuse prête à l'emploi suivante (quantités exprimées en grammes de matière active):

5

Acide citrique.....	7,4
Citrate trisodique dihydraté.....	1
Hydroxyéthylcellulose.....	1,5
Ascorbate de sodium.....	5,7
L-cystéine.....	2
Acide 2-oxoglutarique.....	0,8
Silicone selon l'invention : DC2-8299® de la société DOW CORNING.....	2
Sulfate de magnésium.....	1
Eau.....qsp.....	100

La composition de décoloration ci-dessus a permis de décolorer les cheveux en leur communiquant un toucher doux, lisse, un aspect brillant et un bon démêlage.

10

EXEMPLE 2

On a préparé la composition réductrice suivante :
(exprimée en grammes de matière active) :

Acide thioglycolique.....	9,2
Arginine.....	15
Ammoniaque à 20% d'NH ₃	1,86
Carbonate d'ammonium.....	4,5
Cocoylamidopropylbétaine/monolaurate de glycérol (25/5) en solution aqueuse à 30%.....	1,3
Peptisant.....	0,8
Silicone selon l'invention : DC2-8299® de la société DOW CORNING.....	2
Alcool isostéarylique (TEGO ALKANOL 66 vendu par la société GOLDSCHMIDT).....	12

Agent séquestrant.....	0,4
Parfum.....	0,4
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100

Cette composition réductrice a été appliquée sur une mèche de cheveux humides, préalablement enroulée sur un bigoudi de 9 mm de diamètre.

5 Après 10 minutes de temps de pause, on l'a rincée abondamment à l'eau.

On a ensuite appliqué une composition oxydante (eau oxygénée 8 volumes de pH=3).

Après 10 minutes de temps de pause, on a rincé à nouveau abondamment la mèche.

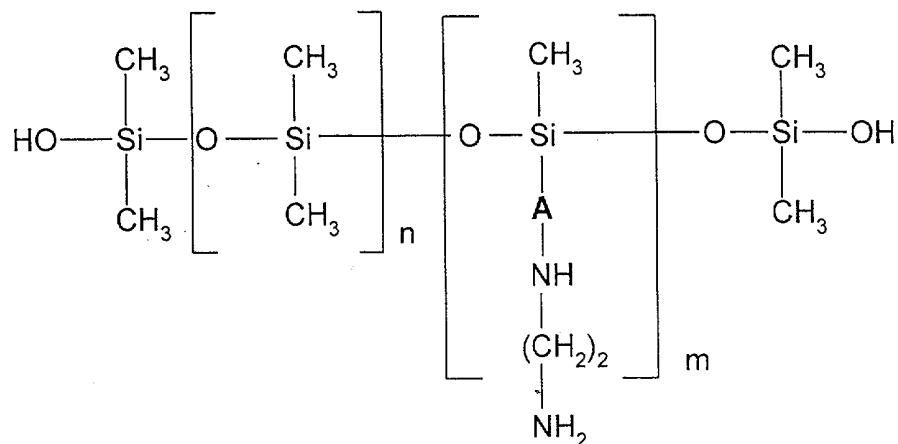
Puis on a déroulé les cheveux du bigoudi et on les a séchés.

Les cheveux ont présenté une belle frisure tout en étant doux, lisses, brillants et faciles à

10 démêler.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique destinée au traitement des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement acceptable :
- 5 (i) au moins un agent réducteur et,
- (ii) au moins une silicone aminée aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈).
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la silicone aminée est de formule suivante :



dans laquelle :

- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₄-C₈
- 15 m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n désigne un nombre allant de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m désigne un nombre allant de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₄.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la viscosité du polymère est supérieure à 25 000 mm²/s à 25°C.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la viscosité va de 30 000 à 200 000 mm²/s à 25°C et plus préférentiellement de 30 000 à 150 000 mm²/s à 25°C.
- 5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone a une masse moléculaire moyenne en poids allant de 2000 à 1000000 et de préférence de 3500 à 200000.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
- 10 par le fait que la silicone aminée est sous forme d'émulsion huile-dans-eau comprenant des agents tensioactifs.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que l'émulsion comprend au moins un agent tensioactif cationique et/ou non ionique.
- 15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait que les particules de silicone dans l'émulsion ont une taille allant de 3 nm à 500 nanomètres, de préférence de 5 nm à 300 nanomètres, plus particulièrement de 10 nm à 275 nanomètres et encore plus particulièrement de 150 nm à 275 nanomètres.
- 20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone aminée aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈) est présente dans la composition en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la
- 25 composition.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait qu'elle est présente en une quantité allant de 0,1 à 15% en poids en poids du poids total de la composition.
- 30 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle est présente en une quantité allant de 0,5 à 10 % en poids du poids total de la composition.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les agents réducteurs sont choisis parmi les thiols tels que la
- 35 cystéine, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, leurs sels et leurs esters, la

cystéamine et ses sels, les sulfites, l'acide ascorbique, ses sels et ses esters, l'acide érythorbique, ses sels et ses esters.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la
5 concentration en agent réducteur peut varier de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait qu'elle peut varier de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

16. Procédé de préparation d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait qu'on mélange extemporanément au moment de l'emploi une composition anhydre contenant au moins un agent réducteur et au moins une composition aqueuse, l'une au moins des compositions anhydre ou aqueuse
15 contenant au moins une silicone aminée aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est anhydre et destinée à la décoloration ou à la déformation permanente.

20

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que la composition anhydre est sous forme pulvérulente.

19. Procédé de décoloration ou de déformation permanente des fibres kératiniques
25 humaines et plus particulièrement des cheveux, consistant à appliquer sur les fibres, sèches ou humides, une composition prête à l'emploi contenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent réducteur et au moins une silicone aminée aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes, et de
30 préférence de 10 à 45 minutes, à rincer éventuellement les fibres, à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher, l'application de ladite composition pouvant être suivie, dans le cas de la déformation permanente, par l'application, éventuellement après rinçage, d'une composition oxydante qu'on laisse agir pendant un temps de pause compris entre 1 et 20 minutes et de préférence entre 1 et 10
35 minutes, puis on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau, et on sèche.

20. Dispositif à deux compartiments ou « Kit » pour la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, caractérisé par le fait que le premier compartiment comprend au moins une poudre ou une composition aqueuse, et le deuxième compartiment une composition aqueuse, l'un
- 5 au moins des deux compartiments comprenant au moins un agent réducteur et l'un au moins des deux compartiments comprenant au moins une silicone aminée aminoéthyliminoalkyl(C₄-C₈) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 611671
FR 0114473

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 340 367 A (SCHULTZ THOMAS M ET AL) 23 août 1994 (1994-08-23) * colonne 6, ligne 1 - ligne 15; revendications 1,5,6; exemples 1,4 *	1,2, 10-15,19	A61K7/13
A	GB 2 141 454 A (BRISTOL MYERS CO) 19 décembre 1984 (1984-12-19) * page 4, ligne 34 - page 5, ligne 14; revendications 1,2,5,7 *	1-3,6-8, 10-13	
A	EP 0 974 335 A (OREAL) 26 janvier 2000 (2000-01-26) * revendications 1,7-9; exemple 2 *	1-3,5-8, 10-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K C08L C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 septembre 2002		Angiolini, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0114473 FA 611671**

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 **16-09-2002**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5340367	A	23-08-1994	AUCUN	
GB 2141454	A	19-12-1984	AU 548452 B2	12-12-1985
			AU 2914084 A	20-12-1984
			CA 1229305 A1	17-11-1987
			DE 3421358 A1	20-12-1984
			FR 2548020 A1	04-01-1985
			GR 82154 A1	13-12-1984
			IT 1181902 B	30-09-1987
			JP 1769224 C	30-06-1993
			JP 4060447 B	28-09-1992
			JP 60008216 A	17-01-1985
			SE 465204 B	12-08-1991
			SE 8403215 A	16-12-1984
			US 4770873 A	13-09-1988
			ZA 8404309 A	27-02-1985
EP 0974335	A	26-01-2000	FR 2781367 A1	28-01-2000
			AU 720128 B2	25-05-2000
			AU 3907599 A	17-02-2000
			BR 9903327 A	30-05-2000
			EP 0974335 A1	26-01-2000
			HU 9902489 A2	28-08-2000
			JP 2000072631 A	07-03-2000
			KR 2000011899 A	25-02-2000
			PL 334544 A1	31-01-2000
			RU 2179014 C2	10-02-2002
			US 2002006389 A1	17-01-2002
			ZA 9904492 A	27-01-2000