



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.³: A 61 K
 A 61 K
 A 61 K

 7/06
 7/04
 7/48


Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

619 137

(21) Numéro de la demande: 14314/76

 (73) Titulaire(s):
 L'OREAL, Paris 8e (FR)

(22) Date de dépôt: 12.11.1976

(30) Priorité(s): 13.11.1975 LU 73794

 (72) Inventeur(s):
 Bernard Jacquet, Antony (FR)
 Gérard Lang, Epinay-sur-Seine (FR)

(24) Brevet délivré le: 15.09.1980

 (45) Fascicule du brevet
 publié le: 15.09.1980

 (74) Mandataire:
 Kirker & Cie, Genève

(54) Composition cosmétique contenant un polymère quaternisé réticulé.

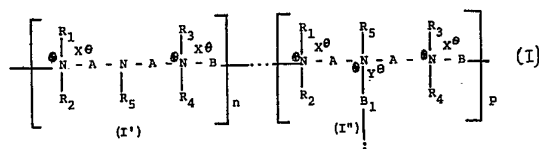
(57) La composition contient, dans un véhicule cosmétique acceptable, un ou plusieurs polymères constitués de motifs récurrents de formules I' et I'', dans lesquelles:

A est un groupement éthylène ou propylène,

 B₁ et B représentent un groupement polyméthylène ayant 3 à 10 atomes de carbone, un groupement -CH₂-C₆H₄-CH₂-, un groupement -(CH₂)_x-O-(CH₂)_x-, x étant 2 ou 3, ou un groupement -CH₂-CHOH-CH₂-,
R₁ à R₄ représentent des radicaux aliphatiques,R₅ est un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique, alicyclique, aryle ou arylaliphatique,X[⊖] et Y[⊖] sont des anions halogénure,

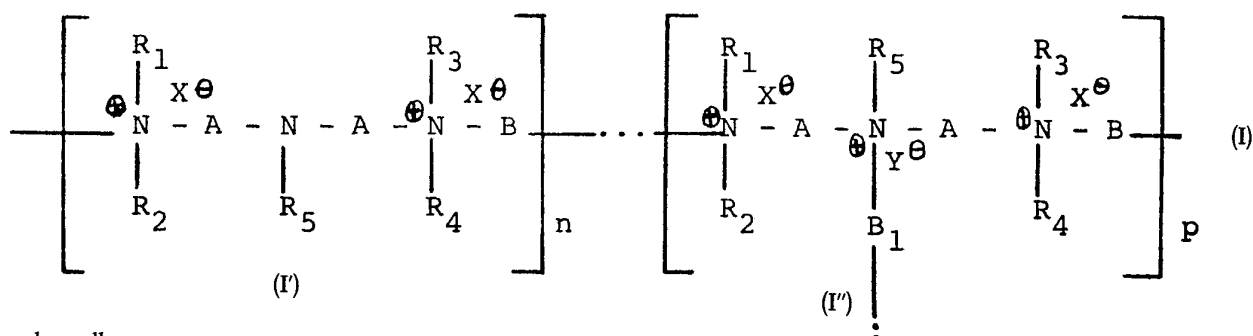
n et p sont des nombres entiers.

Ces polymères améliorent les qualités des cheveux, en particulier le toucher et la facilité de démêlage, lorsqu'on les applique sur la chevelure avant un shampooin ou avant une teinture d'oxydation. Ils ont également un effet adoucissant sur la peau.



REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle contient, dans un véhicule cosmétiquement acceptable, au moins un polymère de formule I constitué à base de motifs récurrents de formules:



dans lesquelles:

A est un groupement polyméthylène ayant 2 ou 3 atomes de carbone,

B₁ et B, égaux ou différents, représentent un groupement polyméthylène ayant 3 à 10 atomes de carbone, un groupement xylylidényle -CH₂-C₆H₄-CH₂- (ortho, méta ou para), un groupement -(CH₂)_x-O-(CH₂)_x-, x étant un nombre égal à 2 ou 3, ou un groupement -CH₂-CHOH-CH₂-,

R₁ et R₃, égaux ou différents, représentent un radical aliphatique ayant 1 à 12 atomes de carbone,

R₂ et R₄, égaux ou différents, représentent un radical aliphatique ayant 1 à 20 atomes de carbone,

R₅ est un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique, alicyclique, aryle ou arylaliphatique contenant au maximum 20 atomes de carbone,

X[⊖] représente un anion halogénure,

Y[⊖] est un anion halogénure,

n et p sont des nombres entiers.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans la formule I, X[⊖] et Y[⊖] représentent un anion chlorure ou bromure.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient entre 0,5 et 10% en poids de polymère de formule I.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de teinture, notamment de teinture d'oxydation.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de prétraitement destinée à être appliquée sur les cheveux avant un shampoing, notamment avant un shampoing anionique et/ou non ionique,

ou avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampoing anionique et/ou non ionique, ou encore avant un traitement de permanente.

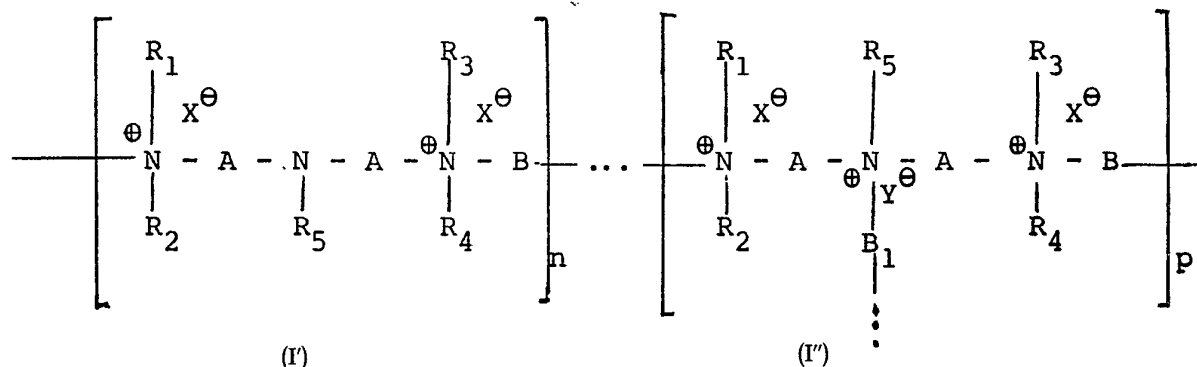
6. Utilisation de la composition selon la revendication 1 pour un traitement cosmétique, par application de la composition sur les cheveux ou sur la peau.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'on applique la composition sur les cheveux, avant un shampoing anionique et/ou non ionique, ou avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampoing anionique et/ou non ionique, le shampoing pouvant lui-même contenir des polymères de formule I ou d'autres polymères cationiques.

Certains polymères possédant des atomes d'azote quaternisés dans la macrochaîne sont connus et on a déjà proposé leur utilisation comme agents pesticides, comme agents de floculation, comme agents tensio-actifs ou comme échangeurs d'ions.

On a maintenant découvert que, d'une manière surprenante, certains polymères aminés réticulés possédant des groupements ammonium quaternisés présentent des propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont introduits dans des compositions appliquées sur les cheveux ou sur la peau, comme il sera exposé ci-après.

L'invention a pour objet une composition cosmétique contenant, dans un véhicule cosmétiquement acceptable, au moins un polymère de formule I constitué à base de motifs récurrents de formules:



dans lesquelles:

A est un groupement polyméthylène ayant 2 ou 3 atomes de carbone,

B₁ et B, égaux ou différents, représentent un groupement

polyméthylène ayant 3 à 10 atomes de carbone, un groupement xylylidényle -CH₂-C₆H₄-CH₂- (ortho, méta ou para), un groupement -(CH₂)_x-O-(CH₂)_x-, x étant un nombre égal à 2 ou 3, ou un groupement -CH₂-CHOH-CH₂-,

R_1 et R_3 , égaux ou différents, représentent un radical aliphatique ayant 1 à 12 atomes de carbone,

R_2 et R_4 , égaux ou différents, représentent un radical aliphatique ayant 1 à 20 atomes de carbone,

R_5 est un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique, alicyclique, aryle ou arylaliphatique contenant au maximum 20 atomes de carbone,

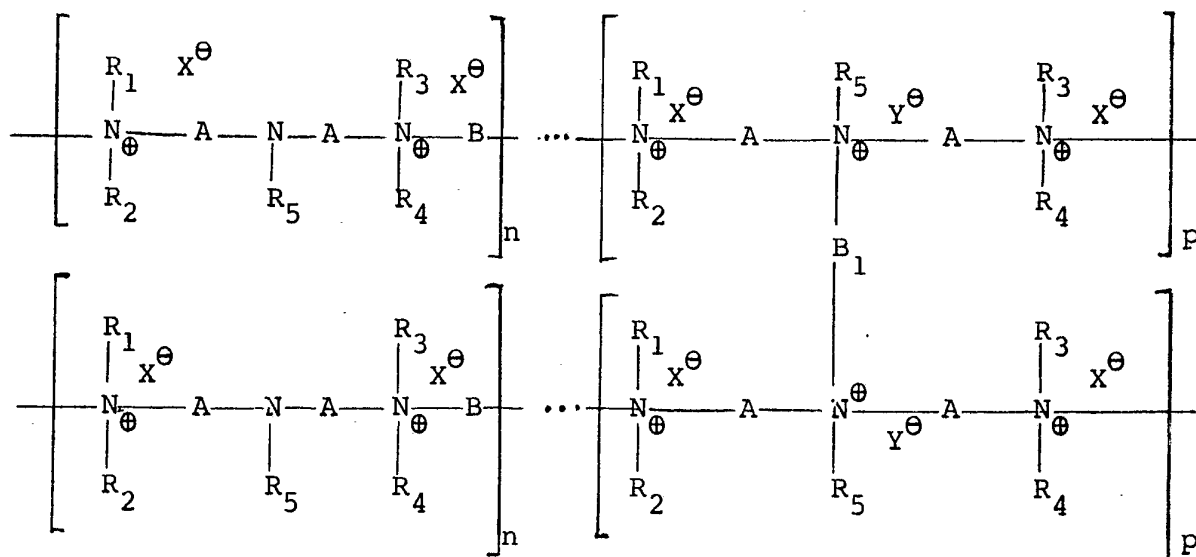
X^\ominus représente un anion halogénure, notamment chlorure ou bromure,

Y^\ominus est un anion halogénure, notamment chlorure ou bromure, n et p sont des nombres entiers.

Les polymères constitués à la fois de motifs I' et I'' sont appelés ici polymères de formule I.

On voit que, dans la formule I'', le groupement B_1 est représenté avec une valence libre, ce qui indique que les motifs I'' sont liés par une liaison de réticulation avec des motifs analogues d'une autre chaîne macromoléculaire.

Autrement dit, les polymères de formule I ont une structure du type suivant:



Dans les polymères de formule I:

R_1 et R_3 représentent notamment un radical alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone;

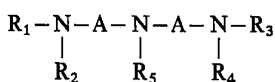
R_2 et R_4 représentent notamment un radical alkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone;

lorsque R_5 représente un radical aliphatique, il s'agit notamment d'un radical alkyle ou cycloalkylalkyle ayant au plus 20 atomes de carbone, et de préférence 1 à 16 atomes de carbone; lorsque R_5 représente un radical alicyclique, il s'agit notamment d'un radical cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons; lorsque R_5 représente un radical arylaliphatique, il s'agit notamment d'un radical aralkyle tel qu'un radical phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone et en particulier du radical benzyle.

De préférence $R_1 = R_3 = CH_3$, en particulier avec $R_2 = R_4$.

Les groupements terminaux des polymères de formule I sont du type $-B_1-Y$ ou $-B-X$.

Pour préparer les polymères de formule I avec $B_1 = B$, on soumet à une réaction de polycondensation une triamine de formule II:



avec un excès d'un dihalogénure de formule III:



dans lesquelles

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, A, B$ et X sont définis comme précédemment.

Le composé III est utilisé en excès, c'est-à-dire que, pour 1 mole de triamine II mise en jeu, on fait réagir le dihalogénure III en quantité supérieure à 1 mole.

Pour préparer les polymères de formule I avec B_1 différent de B , on soumet comme précédemment à une réaction de polycondensation une triamine de formule II avec une quantité sensiblement

équimoléculaire d'un dihalogénure de formule III, puis on soumet le polymère constitué de motifs de formule I', obtenu intermédiairement à l'action d'un composé de formule $Y-B_1-Y$, B_1 et Y étant définis comme précédemment.

On fait agir le composé $Y-B_1-Y$ soit en l'ajoutant au milieu réactionnel, soit après avoir isolé le polymère I' intermédiaire et l'avoir redissous dans un solvant approprié.

Dans les deux procédés décrits ci-dessus, on effectue par exemple la réaction dans un solvant ou dans un mélange de solvants favorisant les réactions de quaternisation, tels que l'eau, la diméthylformamide, l'acétonitrile, les alcools inférieurs, notamment les alcanols inférieurs comme le méthanol, etc.

La température de réaction peut varier entre 10 et 150°C, et de préférence entre 20 et 100°C.

Le temps de réaction dépend de la nature du solvant, des réactifs de départ et du degré de polymérisation désiré.

Le polycondensat résultant est isolé si désiré, en fin de réaction, soit par filtration, soit par concentration du mélange réactionnel.

Il est possible de régler la longueur moyenne des chaînes en ajoutant au début ou en cours de réaction une faible quantité (1 à 15% en moles par rapport au réactif II) d'un réactif monofonctionnel tel qu'une amine tertiaire.

Dans ce cas, une partie au moins des groupes terminaux du polymère I obtenu est constituée par le groupement amine tertiaire utilisé.

L'invention s'étend aux compositions cosmétiques contenant des polymères de formule I ayant de tels groupements terminaux.

Dans les deux procédés de préparation des polymères de formule I mentionnés ci-dessus, le produit final est isolé en fin de réaction soit par filtration, soit par concentration du mélange réactionnel et cristallisation éventuelle par addition d'un liquide organique approprié anhydre.

Pour préparer les polymères de formule I (avec B_1 différent de B), on utilise le réactif $Y-B_1-Y$ en quantité quelconque jusqu'à un maximum de 3 moles pour 1 mole de triamine de départ. De préférence, on utilise de 0,1 à 3 moles de $Y-B_1-Y$ pour 1 mole

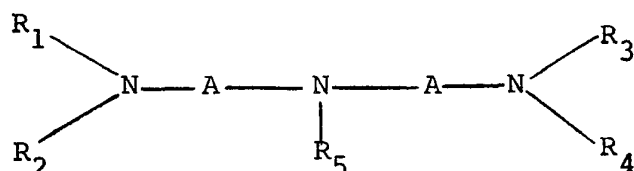
de triamine. Les polymères de formule I sont isolés dans des conditions permettant d'éliminer l'excès de réactif $Y-B_1-Y$.

On peut obtenir ainsi toute une variété de polymères I ayant des degrés de réticulation variables et comportant une distribution statistique de motifs de formules I' et I''.

Les triamines de départ sont obtenues selon des modes opératoires décrits dans la littérature.

Par exemple, les dialcoylènetriamines N_1, N_1, N_2, N_3, N_3 -pentaméthylées sont préparées par méthylation à l'aide de formaldéhyde et d'acide formique des dialcoylènetriamines correspondantes.

On obtient par la même méthode les triamines de formule:



dans lesquelles:

$A = (CH_2)_2$

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$

avec R_5 différent de H et de CH_3 .

A partir des triamines dans lesquelles:

$R_1 = R_2 = R_4 = R_4 = H$, elles-mêmes obtenues selon le brevet britannique N° 913471.

On obtient également par cette méthode les triamines de formule ci-dessus dans lesquelles:

$R_1 = R_3 = CH_3$

$R_2 = R_4 = R_5 \neq CH_3$

à partir des triamines dans lesquelles:

$R_1 = R_3 = H$, elles-mêmes obtenues selon une technique analogue à celle décrite par F.B. Zienty, «J. Of American Chemical Society», 68, p. 1388, 1945.

Les triamines dans lesquelles:

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 \neq CH_3$

sont préparées par une méthode décrite dans le brevet US N° 3324182.

Enfin, les triamines dans lesquelles:

$R_1 = R_3$

$R_2 = R_4$

$R_5 \neq CH_3$

sont préparées selon S.M. Kupchan, G. Bondesson et A.P. Davies, «J. Of Medicinal Chemistry», 15 (1), p. 65, 1972.

Les polymères de formule I sont généralement solubles dans au moins un des trois solvants constitués par l'eau, l'éthanol ou un mélange eau/éthanol.

Par évaporation de leur solution, il est possible d'obtenir des films qui présentent notamment une bonne affinité avec les cheveux.

Comme indiqué ci-dessus, les polymères de formule I présentent des propriétés cosmétiques intéressantes qui permettent de les utiliser dans la préparation de compositions cosmétiques. Ils peuvent en outre jouer le rôle d'agents épaississants dans de telles compositions.

Ces compositions cosmétiques comprennent également au moins un véhicule habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Les compositions cosmétiques de l'invention comprennent des polymères de formule I soit à titre d'ingrédient actif principal, soit à titre d'additif.

Ces compositions cosmétiques peuvent être présentées notamment sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydro-alcooliques (l'alcool étant notamment un alcool inférieur tel que l'éthanol ou l'isopropanol) ou sous forme de crèmes, de gels, d'émulsions, ou encore sous forme de bombes aérosols contenant également un propulseur.

Des adjuvants sont généralement présents dans les compositions

cosmétiques de l'invention, par exemple des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, etc.

Il convient de remarquer que les compositions cosmétiques selon l'invention sont aussi bien des compositions prêtes à l'emploi que des concentrés devant être dilués avant l'utilisation. Les compositions cosmétiques de l'invention ne sont donc pas limitées à un domaine particulier de concentration du polymère de formule I.

Généralement, dans les compositions cosmétiques de l'invention, la concentration en polymères de formule I est comprise entre 0,01 et 10% en poids, notamment entre 0,5 et 10% et de préférence entre 0,5 et 5%.

Les polymères de formule I présentent notamment des propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont appliqués sur les cheveux.

C'est ainsi que lorsqu'ils sont appliqués sur la chevelure soit seuls, soit avec d'autres substances actives, à l'occasion d'un traitement tel que shampooing, teinture, mise en plis, etc., ils améliorent sensiblement les qualités des cheveux.

Par exemple, ils favorisent le traitement et facilitent le démêlage des cheveux mouillés. Même à forte concentration, ils ne confèrent pas aux cheveux mouillés un toucher gluant.

Contrairement aux agents cationiques usuels, ils n'alourdissent pas les cheveux secs et facilitent donc les coiffures gonflantes. Ils confèrent aux cheveux secs des qualités de nervosité et un aspect brillant.

Ils contribuent efficacement à éliminer les défauts des cheveux sensibilisés par des traitements tels que décolorations, permanentes ou teintures. On sait en effet que les cheveux sensibilisés sont souvent secs, ternes et rugueux, et difficiles à démêler et à coiffer.

Ils présentent en particulier un grand intérêt lorsqu'ils sont utilisés comme agents de prétraitement, notamment avant un shampooing anionique et/ou non ionique, ou avant une coloration d'oxydation elle-même suivie d'un shampooing anionique et/ou non ionique.

Les cheveux sont alors particulièrement faciles à démêler et ont un toucher très doux.

Ils sont également utilisables comme agents de prétraitement dans d'autres opérations de traitement des cheveux, par exemple les traitements de permanente.

Les compositions cosmétiques selon l'invention sont notamment des compositions cosmétiques pour cheveux.

Ces compositions cosmétiques pour cheveux comprennent généralement au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour cheveux.

Ces compositions cosmétiques pour cheveux peuvent être présentées sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydro-alcooliques (l'alcool étant un alcool inférieur tel que l'éthanol ou l'isopropanol), ou sous forme de crèmes, de gels ou d'émulsions, ou encore sous forme de sprays. Elles peuvent aussi être conditionnées sous forme de bombes aérosols, contenant également un propulseur tel que par exemple l'azote, le protoxyde d'azote ou des hydrocarbures chlorofluorés du type Fréon.

Les adjuvants généralement présents dans les compositions cosmétiques pour cheveux de l'invention sont par exemple les parfums, les colorants, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents épaississants, les agents émulsionnants, etc., ou encore des résines habituellement utilisées dans les compositions cosmétiques pour cheveux.

Les polymères de formule I peuvent être présents, dans les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention, soit à titre d'additif, soit à titre d'ingrédient actif principal, dans des lotions de mise en plis, des lotions traitantes, des crèmes ou des gels coiffants, soit encore à titre d'additif dans des compositions de shampooing, de mise en plis, de permanente, de teinture, de lotions restructurantes, de lotions traitantes antiséborrhéiques, ou de laques pour cheveux.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention comprennent donc notamment:

a) Des compositions traitantes, caractérisées en ce qu'elles comportent, à titre d'ingrédients actifs, au moins un polymère de formule I en solution aqueuse ou hydroalcoolique.

La teneur en polymère de formule I peut varier entre 0,01 et 10% en poids, et de préférence entre 0,1 et 5%.

Le pH de ces lotions est voisin de la neutralité et peut varier, par exemple, de 6 à 8. On peut, si nécessaire, porter le pH à la valeur désirée en ajoutant soit un acide comme l'acide citrique, soit une base, notamment une alcanolamine comme la monoéthanolamine ou triéthanolamine.

Pour traiter les cheveux à l'aide d'une telle lotion, on applique ladite lotion sur les cheveux mouillés, laisse agir pendant 3 à 15 mn, puis rince les cheveux.

On peut ensuite procéder, si désiré, à une mise en plis classique.

b) Des shampoings, caractérisés par le fait qu'ils comprennent au moins un polymère de formule I et un détergent cationique, non ionique ou anionique.

Les détergents cationiques sont notamment des ammoniums quaternaires à longue chaîne, des esters d'acides gras et d'aminocools, ou des amines polyéthers.

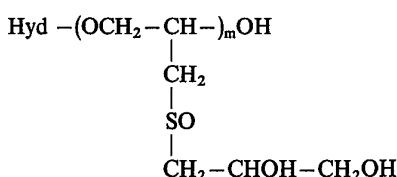
Les détergents non ioniques, qui peuvent être utilisés en mélange avec les anioniques, sont notamment:

- les alcools, diols, alkylphénols, thiols ou amides à chaînes linéaires de C₁₂ à C₁₈, oxyéthylénés, oxypropylénés, glycérolés ou glycidolés;

- les alcools, thiols ou alkylphénols à chaînes C₂ à C₁₀, oxyéthylénés et/ou oxypropylénés;

- les polycondensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène;

- les composés de formule:



où m est un nombre entier et Hyd représente un radical hydrocarboné.

Les détergents anioniques sont notamment:

- les sels alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amines ou les sels d'aminocools (notamment éthanolamine ou isopropanolamine) des composés suivants: acides gras tels que l'acide oléique, l'acide ricinoléique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée; alcoylsulfates dont l'alcoyle a une chaîne linéaire de C₁₂ à C₁₈; alkylamides sulfatées et éthoxylées, avec des chaînes linéaires de C₁₂ à C₁₈; alpha-oléfinésulfonates avec des chaînes linéaires de C₁₂ à C₁₈; acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques, de formule Alk-(OCH₂-CH₂)_m-OCH₂CO₂H, Alk étant une chaîne linéaire de C₁₂ à C₁₈ et m un nombre entier;

- les produits de condensation des acides gras avec: la sarcosine et ses dérivés, les iséthionates, les polypeptides, les alcoylsulfosuccinates ou leurs dérivés, la taurine, la méthyltaurine, etc.;

- les sulfosuccinates d'alcools en C₁₂-C₁₈ éthoxylés, ou les dérivés amides correspondants en C₁₂-C₁₈; et

- les alkylbenzènesulfonates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéridesulfates, etc.

Tous ces détergents anioniques, ainsi que de nombreux autres non cités ici, sont bien connus et sont décrits dans la littérature.

Ces compositions sous forme de shampoings peuvent également contenir divers adjuvants tels que par exemple des parfums, des colorants, des conservateurs, des agents épaississants, des agents stabilisateurs de mousse, des agents adoucissants, ou encore une ou plusieurs résines cosmétiques.

Dans ces shampoings, la concentration en détergent est géné-

ralement comprise entre 5 et 30% en poids et la concentration en polymère de formule I entre 0,01 et 3%, et de préférence entre 0,3 et 2%.

c) Des lotions de mise en plis, notamment pour cheveux sensibilisés, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I, en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique.

Elles peuvent contenir en outre une autre résine cosmétique.

Les résines cosmétiques utilisables dans de telles lotions sont très variées. Ce sont notamment des homopolymères ou copolymères vinyliques ou crotoniques, comme par exemple la polyvinylpyrrolidone, les copolymères de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, les copolymères d'acide crotonique et d'acétate de vinyle, etc.

La concentration des polymères de formule I dans ces lotions de mise en plis varie généralement entre 0,1 et 5% et, de préférence, entre 0,2 et 3%, et la concentration de l'autre résine cosmétique varie sensiblement entre les mêmes proportions.

Le pH de ces lotions de mise en plis varie généralement entre 3 et 9, de préférence entre 4,5 et 7,5. On peut modifier le pH, si désiré, par exemple par addition d'une alcanolamine comme la monoéthanolamine ou la triéthanolamine.

d) Des compositions de teinture pour cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I, un agent colorant et un support.

Le support est de préférence choisi de façon à constituer une crème.

La concentration des polymères de formule I dans ces compositions de teinture peut varier entre 0,1 et 10% en poids, notamment entre 0,5 et 10% et, de préférence, entre 0,5 et 6%.

Bien entendu, dans ces compositions de teinture pour cheveux, l'ingrédient actif principal est le colorant (colorant direct) ou ses précurseurs, et non le polymère de formule I.

On sait que les colorations d'oxydation utilisent des colorants dits colorants d'oxydation qui sont des composés aromatiques du type diamines, aminophénols ou phénols. Ces composés aromatiques sont transformés en composés colorants par condensation en présence d'un oxydant, généralement l'eau oxygénée. Les ortho- ou p-diamines ou ortho- ou p-mono- ou di-aminophénols donnent par oxydation des composés fortement colorants. Les m-diamines, m-aminophénols et polyphénols ne donnent que des nuances faibles. Pour cette raison, les dérivés para sont appelés bases et les dérivés méta (et les polyphénols) sont appelés modificateurs.

Les bases principalement utilisées sont notamment: la p-phénylènediamine, la p-tolylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la p-aminodiphénylamine, l'o-phénylènediamine, l'o-tolylènediamine, le 2,5-diaminoanisole, l'o-aminophénol et le p-aminophénol.

Les modificateurs principalement utilisés sont notamment:

la m-phénylènediamine, la m-tolylènediamine, le 2,4-diaminoanisole, le m-aminophénol, le pyrocatechol, le résorcinol, l'hydroquinone, l'α-naphtol, le 1,5-dihydroxynaphtalène.

Les teintures d'oxydation contiennent principalement un mélange de bases et de modificateurs, avec un support permettant la présentation sous forme de crème ou de liquide gélifiable. Elles peuvent contenir en outre des colorants directs.

Dans le cas d'une coloration d'oxydation, la composition de teinture peut être conditionnée en deux parties, la deuxième partie étant un oxydant tel que de l'eau oxygénée. Les deux parties sont mélangées au moment de l'emploi.

Des exemples de telles compositions et de leur utilisation sont donnés ci-après dans la partie expérimentale.

e) Des laques pour cheveux, caractérisées par le fait qu'elles contiennent une solution alcoolique ou hydroalcoolique d'une résine cosmétique usuelle pour laques, et au moins un polymère de formule I, cette solution étant placée dans un flacon pour aérosol et mélangée à un propulseur.

On peut par exemple obtenir une laque aérosol selon l'invention en ajoutant la résine cosmétique usuelle et le polymère de formule I au mélange d'un alcool aliphatique anhydre tel que l'éthanol ou l'isopropanol et d'un propulseur ou d'un mélange de propulseurs liquéfiés tels que les hydrocarbures halogénés, du type trichlorofluorométhane ou dichlorodifluorométhane.

Dans ces compositions de laques pour cheveux, la concentration de la résine cosmétique varie généralement entre 0,5 et 3% en poids, et la concentration du polymère de formule I varie généralement entre 0,1 et 3% en poids.

Bien entendu, il est possible d'ajouter à ces laques pour cheveux selon l'invention des adjuvants tels que des colorants, des agents plastifiants ou tout autre adjuvant usuel.

f) Des lotions traitantes restructurantes, caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un agent ayant des propriétés de restructuration du cheveu et au moins un polymère de formule I.

Les agents de restructuration utilisables dans de telles lotions sont par exemple les dérivés méthylolés décrits dans les brevets français de la demanderesse N^{os} 1519979, 1519980, 1519981, 1519982, 1527085.

Dans ces lotions, la concentration de l'agent de restructuration varie également entre 0,1 et 10% en poids, et la concentration du polymère de formule I varie généralement entre 0,1 et 5% en poids.

g) Des compositions de prétraitement présentées notamment sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques éventuellement en flacon aérosol, ou sous forme de crèmes ou de gels, ces compositions de prétraitement étant destinées à être appliquées sur les cheveux avant un shampoing, notamment avant un shampoing anionique et/ou non ionique, ou avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampoing anionique et/ou non ionique, ou encore avant un traitement de permanente.

Dans ces compositions de prétraitement, le polymère I constitue l'ingrédient actif proprement dit, et sa concentration varie généralement de 0,1 à 10%, et en particulier de 0,2 à 5% en poids. Le pH de ces compositions, voisin de la neutralité, varie généralement entre 3 et 9, et notamment entre 6 et 8.

Ces compositions de prétraitement peuvent contenir divers adjuvants (par exemple des résines), habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques pour cheveux, des modificateurs de pH (par exemple des aminoalcools tels que la monoéthanolamine), etc., comme cela est indiqué pour les compositions du paragraphe (a) ci-dessus.

Les polymères de formule I présentent également des propriétés cosmétiques intéressantes lorsqu'ils sont appliqués sur la peau.

Notamment, ils favorisent l'hydratation de la peau et évitent donc son dessèchement. Ils confèrent en outre à la peau une douceur appréciable au toucher.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être des compositions cosmétiques pour la peau caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un polymère de formule I.

En outre, elles comprennent généralement au moins un adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour la peau.

Les compositions cosmétiques pour la peau selon l'invention sont présentées par exemple sous forme de crèmes, de gels, d'émulsions ou de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques.

La concentration du polymère de formule I dans ces compositions pour la peau varie généralement entre 0,1 et 10% en poids.

Les adjuvants généralement présents dans ces compositions cosmétiques sont par exemple des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents épaississants, des agents séquestrants, des agents émulsionnants, etc.

Ces compositions pour la peau constituent notamment des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, des crèmes antisolaires, des crèmes teintées, des laits démaquillants, des liquides moussants pour bains, ou encore des compositions désodorisantes.

Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Par exemple, pour obtenir une crème, on peut émulsionner une phase aqueuse contenant en solution le polymère de formule I et éventuellement d'autres ingrédients ou adjuvants, et une phase huileuse.

La phase huileuse peut être constituée par divers produits tels que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile d'olive, des esters d'acides gras comme le monostéarate de glycérile, les palmitates d'éthyle ou d'isopropyles, les myristates d'alkyle tels que les myristates de propyle, de butyle ou de cétyle. On peut en outre ajouter des alcools gras comme l'alcool cétylique ou des cires telles que, par exemple, la cire d'abeille.

Les polymères de formule I peuvent être présents dans les compositions cosmétiques pour la peau selon l'invention soit à titre d'additif, soit à titre d'ingrédient actif principal dans des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, soit encore à titre d'additif dans des compositions de crèmes antisolaires, de crèmes teintées, de laits démaquillants, d'huiles ou de liquides moussants pour bains, etc.

La présente invention a en particulier pour objet les compositions cosmétiques telles que définies ci-dessus comprenant au moins l'un quelconque des polymères de formule I décrits ci-après dans les exemples de préparation. Ces compositions cosmétiques particulières sont soit des compositions pour cheveux, soit des compositions pour la peau.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition cosmétique à base de polymère I telle que définie ci-dessus pour un traitement cosmétique, par application sur les cheveux ou sur la peau.

En particulier, on applique la composition sur les cheveux avant un shampoing anionique et/ou non ionique, ou avant une coloration d'oxydation suivie d'un shampoing anionique et/ou non ionique. Le shampoing peut lui-même contenir des polymères de formule I ou d'autres polymères cationiques.

Les polymères de formule I pour lesquels l'un au moins des substituants R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , et R_5 est différent de CH_3 , c'est-à-dire comporte au moins deux atomes de carbone, sont des produits nouveaux. Le procédé de préparation de ces produits nouveaux est analogue à celui décrit ci-dessus pour les polymères de formule I.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

Polymère de formule I avec $B_1 = B(CH_2)_4$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = CH_3$, $A = (CH_2)_2$ et $X = Y = Br$.

On chauffe à reflux pendant 100 h un mélange de:

- 17,30 g (0,1 mole) de pentaméthyl-diéthylène-triamine,
- 32,4 g (0,15 mole) de dibromo-1,4 butane dans 190 cm³ de méthanol.

On concentre sous pression réduite, reprend le résidu par de l'éther éthylique et essore le précipité obtenu. Après séchage sous vide en présence d'anhydride phosphorique, le produit obtenu contient 40,5% de Br; il est soluble dans l'eau.

Exemple 2

Polymère de formule I avec $B = (CH_2)_6$, $B_1 = (CH_2)_{10}$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = CH_3$, $A = (CH_2)_3$ et $X = Y = Br$.

On chauffe à reflux pendant 100 h un mélange de:

- 20,13 g (0,1 mole) de pentaméthyl-diisopropylène-triamine,
- 24,4 g (0,1 mole) de dibromo-1,6 hexane dans 200 cm³ de

méthanol. On ajoute ensuite 0,2 mole de dibromo-1,10 décane, soit 60 g, et on continue le chauffage pendant 50 h. On concentre sous pression réduite, reprend le résidu à l'éther éthylique et essore le précipité obtenu. On le sèche sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique. Il est soluble dans un mélange eau/éthanol.

En opérant de façon analogue à celle décrite dans l'exemple I (exemples 3 à 9) ou dans l'exemple 2 (exemples 10 à 13), on a préparé les polymères de formule I suivants:

Ex.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A	R ₅	B	B ₁	Dihalo- génure* triamine	X	Y	Soluble dans
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	1,1	Br	Br	Eau
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	1,2	Br	Br	Eau
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	1,3	Br	Br	Eau
6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	1,4	Br	Br	Eau
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃	CH ₃	(CH ₂) ₆	(CH ₂) ₆	1,5	Br	Br	Eau
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃	CH ₃	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	1,5	Br	Br	Eau
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₂ -CHOH-CH ₂	CH ₂ -CHOH-CH ₂	1,5	Cl	Cl	Eau
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂	CH ₃	(CH ₂) ₆	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	1,5	Br	Cl	Eau
11	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₄ H ₉	(CH ₂) ₃	C ₄ H ₉	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₁₀	1,5	Br	Br	Eau/ éthanol
12	CH ₃	C ₆ H ₁₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	(CH ₂) ₃	C ₆ H ₁₃	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₆	1,5	Cl	Br	Eau/ éthanol
13	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	(CH ₂) ₃	C ₄ H ₉	CH ₂ -CHOH-CH ₂	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	1,5	Cl	Br	Eau

* Rapport du nombre de moles de dihalogénure (X-B-X+ éventuellement Y-B₁-Y) au nombre de moles de triamine de formule II

Exemples de compositions

Exemple A:

Shampooing colorant

Nonylphénol polyoxyéthyléné (à 4 moles d'oxyde d'éthylène)	25	g
Nonylphénol polyoxyéthyléné (à 9 moles d'oxyde d'éthylène)	23	
Composé de l'exemple 5	4	
Alcool éthylique à 96%	7	
Propylèneglycol	14	
Ammoniaque à 22° B	10	ml

Colorants

Sulfate de m-diaminoanisol	0,030	g
Résorcine	0,400	
m-Aminophénol base	0,150	
p-Aminophénol base	0,087	
Nitro p-phénylènediamine	1,000	
Trilon B*	3,000	
Bisulfite de sodium d=1,32	1,200	
Eau q.s.p.	100,000	

On mélange dans un bol 50 g de cette formule avec la même quantité d'eau oxygénée à 20 volumes et on applique sur cheveux le gel obtenu avec un pinceau.

On laisse pauser 30 mn et on rince.

Le cheveu se démêle facilement, le toucher est soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche.

Le cheveu est brillant, nerveux, il a du corps (du volume), le toucher est soyeux et le démêlage facile.

Sur un fond brun, on obtient une nuance châtain.

*Trilon B: Acide éthylènediamine tétraacétique.

Exemple B:

Support de teinture crème (Coloration d'oxydation)

Alcool cétyl stéarylique	22	g
Diéthanolamide oléique	5	
Cétylstéarylsulfate de sodium	4	
Composé de l'exemple I	3	
Ammoniaque à 22° B	12	ml

25 Colorants

Sulfate de m-diaminoanisol	0,048	g
Résorcine	0,420	
m-Aminophénol base	0,150	
Nitro p-phénylènediamine	0,085	
p-Toluylènediamine	0,004	
Trilon B	1,000	
Bisulfite de sodium d=1,32	1,200	
Eau q.s.p.	100,000	

On mélange 30 g de cette formule avec 45 g d'eau oxygénée à 20 volumes; on obtient une crème lisse, consistante, agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux.

Après 30 mn de pause, on rince et on sèche.

Sur cheveux à 100% blancs, on obtient un blond.

Le démêlage des cheveux mouillés ou secs est facile.

Aspect brillant des cheveux, toucher agréable et soyeux.

Exemple C:

Lotion structurante (Application avec rinçage)

On mélange avant utilisation:
2 g de diméthyloléthylènthio-urée avec 25 ml d'une solution contenant:

Composé de l'exemple 3	5	g
Acide chlorhydrique q.s.	pH 2,5	
Eau q.s.p.	100	ml

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse pauser 10 mn et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux et ont du corps (du volume).

60 Exemple D:

Lotions de mise en plis pour cheveux sensibilisés

1. On prépare une solution alcoolique avec:

Polyvinylpyrrolidone	1,5	g
Composé de l'exemple 9	2,5	
Alcool éthylique q.s.	100	ml

On applique sur les cheveux. On fait la mise en plis. On sèche. Les cheveux sont durcis et plastifiés.

Ils sont brillants et ont du volume; le toucher est soyeux et le démêlage facile.

2. On obtient des résultats analogues en remplaçant, dans la formule ci-dessus, le polymère de l'exemple 9 par le polymère de l'exemple 13.

3. On prépare la lotion de formule suivante:

Polymère de l'exemple 8.....	1	g
Polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60:40	1,0	g
Triéthanolamine q.s. pH 6		
Eau q.s.p.	100	ml

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

4. On prépare la lotion de formule suivante:

Polymère de l'exemple 11.....	1,1	g
Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 60:40.....	1	g
Alcool éthylique q.s. 50%		
Triéthanolamine q.s. pH 7		
Eau q.s.p.	100	ml

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

5. On prépare la lotion de formule suivante:

Polymère de l'exemple 7.....	1,3	g
Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90:10	1,7	g
Triéthanolamine q.s. pH 7,5		
Eau q.s.p.	100	ml

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

8. On prépare la solution suivante:

Polymère de l'exemple 2	1,5	g
Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique 90:10	1,5	g
Monoéthanolamine q.s. pH 7		
Eau q.s.p.	100	ml

On applique sur cheveux décolorés. On fait la mise en plis et l'on sèche.

On obtient des résultats analogues à ceux de l'exemple précédent.

Exemple E:

Lotions traitantes (Application avec rinçage)

1. On applique sur cheveux mouillés et propres 30 ml de la solution suivante:

Polymère de l'exemple 4.....	4	g
Monoéthanolamine q.s. pH 7,5		
Eau q.s.p.	100	ml

On laisse la lotion agir pendant 5 mn et l'on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux secs se démêlent facilement.

Ils sont brillants, nerveux et ont du corps.

2. On applique sur cheveux mouillés et propres 25 ml de la solution suivante:

Polymère de l'exemple 3.....	6	g
Acide citrique q.s. pH 6		
Eau q.s.p.	100	ml

On laisse la lotion agir pendant 5 mn et l'on rince.

Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

On fait la mise en plis et l'on sèche.

Les cheveux secs se démêlent facilement.

Ils sont brillants, nerveux et ont du corps.

Exemple F:

Shampoings

1. On prépare la solution suivante:

α-Diol en C ₁₁ -C ₁₄ condensé avec 3 à 4 molécules de glycidol.....	17	g
Polymère de l'exemple 2.....	3	g
Acide lactique q.s.p.	pH 3,5	
Eau q.s.p.	100	cm ³

Appliquée sur tête, cette solution d'aspect limpide procure une mousse abondante et assez douce et favorise le démêlage des cheveux mouillés. Après séchage, les cheveux sont nerveux, légers et brillants.

2. On prépare la solution suivante:

Ether laurylpolyglycérolé à 4 molécules de glycérol ..	15	g
Polymère de l'exemple 5.....	2	g
Stéarylamine tertiaire polyoxyéthylénée à 5 moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5	g
Acide lactique q.s.p.	pH 4,5	
Eau q.s.p.	100	cm ³

Appliquée sur tête, cette solution d'aspect limpide procure une mousse abondante et douce qui s'élimine facilement au rinçage. Les cheveux se démêlent très facilement et, après séchage, possèdent du gonflant et de la nervosité tout en restant doux et dociles au coiffage.

3. On prépare la solution suivante:

α-Diol en C ₁₁ -C ₁₄ condensé avec 3 à 4 molécules de glycidol.....	17	g
Polymère de l'exemple 9.....	3	g
Acide lactique q.s.p.	pH 3,5	
Eau q.s.p.	100	cm ³

Appliquée sur tête, cette solution d'aspect limpide procure une mousse abondante et assez douce, et permet d'améliorer le démêlage des cheveux mouillés. Après séchage, les cheveux sont doux, brillants et présentent un aspect léger.

Exemple G:

Lotion structurante (Application avec rinçage)

1. On mélange avant utilisation 2 g de N,N'-di(hydroxyméthyl)-éthylénethio-urée avec 25 cm³ d'une solution contenant:

Composé de l'exemple 3.....	5	g
Acide chlorhydrique q.s.....	pH 2,5	
Eau q.s.p.	100	cm ³

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse pauser 10 mn et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux (soyeux).

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux et ont du corps (du volume).

2. On mélange avant utilisation 2 g de N,N'-di(hydroxyméthyl)-éthylénethio-urée avec 25 cm³ d'une solution contenant:

Composé de l'exemple 4.....	3	g
Acide chlorhydrique q.s.....	pH 2,5	
Eau q.s.p.	100	cm ³

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés.

On laisse pauser 10 mn et l'on rince.

Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher doux.

Exemple H:

Compositions de présampooing

1. On applique sur cheveux sales et secs 10 g de la solution suivante:

Composé de l'exemple 1.....	2	g
Monoéthanolamine q.s.p.....	pH 7	
Eau q.s.p.	100	cm ³

Après 2 mn de temps de pause, on effectue un shampoing anionique classique en deux temps.

Le démêlage des cheveux mouillés est facile, les cheveux sont doux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux se démêlent facilement et ont un toucher doux.

Ils sont brillants et nerveux.

Cette même solution peut être conditionnée en aérosol.

2. On applique sur cheveux sales et secs 15 g de la solution suivante:

Composé de l'exemple 2	1	g
Composé de l'exemple 5	1	g
Monoéthanolamine q.s.p.	pH 7	
Eau q.s.p.	100	cm ³

Après 2 mn de temps de pause, on effectue un shampoing anionique classique en deux temps.

Le démêlage des cheveux mouillés est facile, les cheveux sont doux.

Après mise en plis et séchage, les cheveux se démêlent facilement et ont un toucher doux.

Ils sont brillants et nerveux.

Cette même solution peut être conditionnée en aérosol avec de l'azote, ou du protoxyde d'azote ou des Fréons comme agents propulseurs.

Exemple I:

Lotion traitante avant coloration

On applique sur cheveux secs et sales 20 cm³ de la solution suivante:

Composé de l'exemple 3	3	g
Monoéthanolamine q.s.p.	pH 8	
Eau q.s.p.	100	g

Après 5 mn de temps de pause, on applique une teinture d'oxydation ammoniacale classique. On laisse pauser 30 mn.

Après rinçage et shampoing anionique, les cheveux se démêlent très facilement.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont soyeux, brillants, nerveux et faciles à coiffer.

Exemple J:

Shampoing anionique

Laurylsulfate de triéthanolamine	10	g
Composé de l'exemple 6	1	g
Triéthanolamine q.s.p.	pH 8	
Eau q.s.p.	100	g

Exemple K:

10 Composition de préshampoing sous forme de mousse en aérosol

On prépare la formule suivante en aérosol:

Cétylstéarylsulfate de Na	1,3	g
Nonylphénol époxydé à 4 moles d'oxyde d'éthylène ...	2,5	
15 Nonylphénol éthoxydé à 9 moles d'oxyde d'éthylène ..	1,5	
Composé de l'exemple 3	3,0	
Eau	81,7	
Mélange Fréon 114/Fréon 12 (70:30)	10,0	

Taux de remplissage 60%.

20 On applique la mousse sur cheveux sales et secs en frottant pour assurer une bonne répartition du produit.

On applique ensuite un shampoing anionique classique.

On laisse pauser 2 à 3 mn et l'on rince. Les cheveux ont un toucher doux et se démêlent facilement.

25 Après mise en plis et séchage, les cheveux se démêlent facilement.

Exemple L:

Crème traitante pour les mains

1. On prépare la crème suivante:

30 Huile de vaseline	10	g
Alcool cétylique	6	
Monostéarate de glycéryl auto-émulsionnable	4	
Triéthanolamine	2	
p-Hydroxy benzoate de méthyle	0,1	
35 Polymère de l'exemple 1	2	
Eau q.s.p.	100	

On applique cette crème sur les mains en frottant pour la faire pénétrer.

40 Les mains sont douces et ont un toucher agréable.

2. On obtient des résultats analogues en remplaçant dans la formule de crème ci-dessus le polymère de l'exemple 1 par le polymère de l'exemple 13.