

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 060 367

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

②1 N° d'enregistrement national :

16 63052

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/81** (2017.01), C 08 F 218/08, 216/06, C 08 G 61/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.12.16.

③0 Priorité :

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

⑦2 Inventeur(s) : JEGOU GWENAELLE.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.06.18 Bulletin 18/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

○ Demande(s) d'extension :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑤4 **PROCEDE DE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES AVEC UN ALCOOL POLYVINYLIQUE
PHOTORETICULABLE.**

⑤7 L'invention concerne un procédé cosmétique de traite-
ment des fibres kératiniques comprenant:

(i) une étape d'application sur les fibres kératiniques
d'une composition cosmétique contenant un polymère alco-
ol polyvinylique comprenant:

- une unité alcool
- éventuellement une unité acétate
- une unité photoréticulable
- une unité hydrophobe;

(ii) une étape d'irradiation de la composition sur les
fibres kératiniques pour réticuler ledit polymère.

L'invention concerne aussi le polymère alcool polyviny-
lique nouveau mis en oeuvre dans ledit procédé.

Les fibres kératiniques traitées ont de bonnes propriétés
cosmétiques de douceur au toucher, de démêlage, réma-
nentes après un ou plusieurs shampoing(s).

FR 3 060 367 - A1



La présente invention concerne un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques mettant en oeuvre un polymère alcool polyvinylique à groupes photoréticulable et hydrophobe, ainsi que de nouveaux polymères.

- 5 Les produits capillaires contiennent généralement des polymères filmogènes pour conférer aux cheveux un maintien de la coiffure. Toutefois, la qualité du maintien des cheveux peut être altérée lors du contact avec l'eau par exemple par la pluie ou lors de la douche : cette altération peut être due au fait que le dépôt du polymère filmogène sur les cheveux présente une mauvaise résistance au contact de l'eau et s'élimine au
- 10 cours du temps.

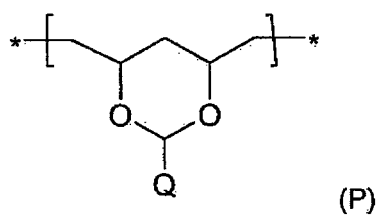
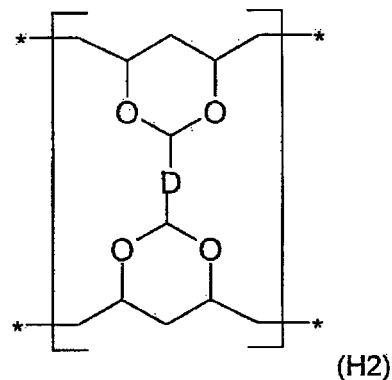
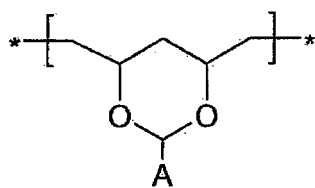
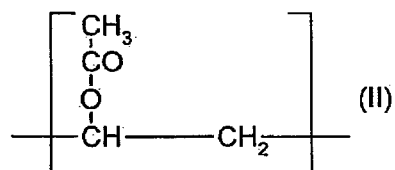
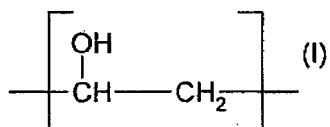
- Le but de la présente invention est de disposer d'un procédé de traitement cosmétique des cheveux permettant d'obtenir un dépôt filmogène ayant une bonne résistance à l'eau et convenant pour être appliqué sur les cheveux pour obtenir de bonnes
- 15 propriétés cosmétiques de douceur au toucher, de démêlage, rémanentes après un ou plusieurs (par exemple 5) shampooing(s).

- Les inventeurs ont découvert qu'un polymère d'alcool vinylique particulier appliqué sur les cheveux permet d'obtenir de bonnes propriétés cosmétiques des cheveux, ayant
- 20 une bonne rémanence au shampooing.

- De façon plus précise, la présente invention a pour objet un procédé, notamment cosmétique, de traitement des fibres kératiniques comprenant :
- 25 (i) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition cosmétique comprenant un polymère alcool polyvinylique tel que défini ci-après ;
- (ii) une étape d'irradiation de la composition sur les fibres kératiniques pour réticuler ledit polymère ;

- les étapes (i) et (ii) étant réalisées en même temps ou séparément dans l'ordre (i) puis
- 30 (ii).

- Le polymère d'alcool polyvinylique utilisé selon l'invention comprend :
- au moins une unité alcool de formule (I)
 - éventuellement au moins une unité acétate de formule (II)
 - 35 - au moins une unité photoréticulable de formule (P) et
 - au moins une unité hydrophobe de formule (H1) ou (H2) suivantes :

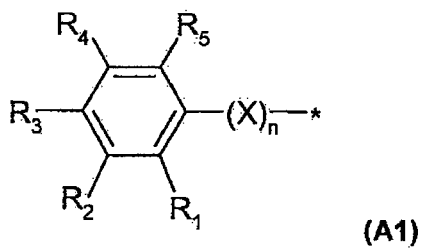


5

dans lesquelles :

A désigne un groupe aromatique monovalent de formule (A1) ou (A2) suivantes :

10



dans laquelle R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, SRa, CO₂H, -OCORb, -NRcRd, un radical alkyle en C1-C4, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes O, S ou groupe divalent N(Re),

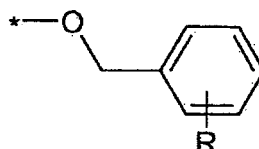
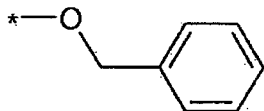
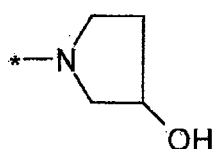
15

Ra désignant un groupe alkyle en C1-C6 ; Rb désignant un groupe un radical alkyle en C1-C6 ou benzyle ; Rc, Re désignant un groupe alkyle en C1-C4 ; Rd désignant H ou un groupe alkyle en C1-C4 ;

l'un des radicaux R1, R2, R3, R4, R5 pouvant également désigner un groupe

5 $-\text{O}-\text{K}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, K désignant une groupe divalent hydrocarboné en C2-C6 ;

$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$;



R désignant un radical alkyl en C1-C6 ou un radical alcoxy en C1-C4 :

10 le groupe R3 pouvant également désigner le radical $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

$n = 0$ ou 1 ; de préférence $n = 0$ (c'est-à-dire désigne une liaison covalente)

X désigne un radical divalent $-\text{CH}=\text{C}(\text{Rf})-$ Rf désignant H ou un radical alkyle en C1-C6 ;

sous réserve que lorsque $n = 0$, R1, R2, R3 et R4 ne désignent pas simultanément un

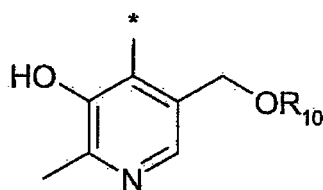
15 atome d'hydrogène.

De préférence, pour la formule (A1), R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents,

désignent H, OH, ORa, Ra désignant un groupe alkyle en C1-C3. Préférentiellement,

R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, Ra désignant un

20 groupe alkyle en C1-C3, et au moins deux, voire trois, des groupes R1, R2, R3, R4, R5, désignent H.

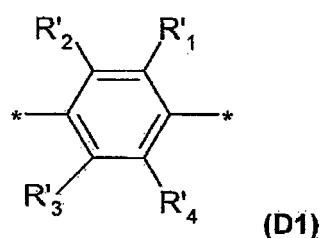


(A2)

25

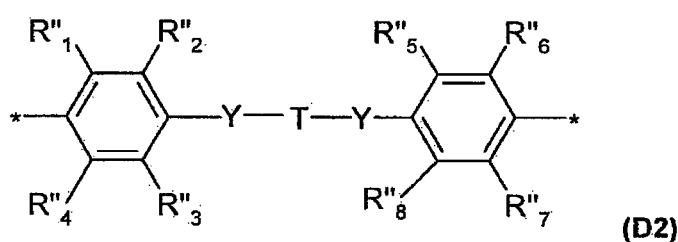
dans laquelle R₁₀ désigne H ou un groupe phosphate $-\text{PO}(\text{OH})_2$

D désigne un groupe divalent de formule (D1) ou (D2) suivantes :



- dans laquelle R'1, R'2, R'3, R'4, identiques ou différents, désignent H, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, l'un des radicaux R1, R2, R3, R4 pouvant
- 5 également désigner un groupe NRgRh, Rg désignant H ou un groupe alkyle en C1-C4, Rh désignant un groupe alkyle en C1-C4.

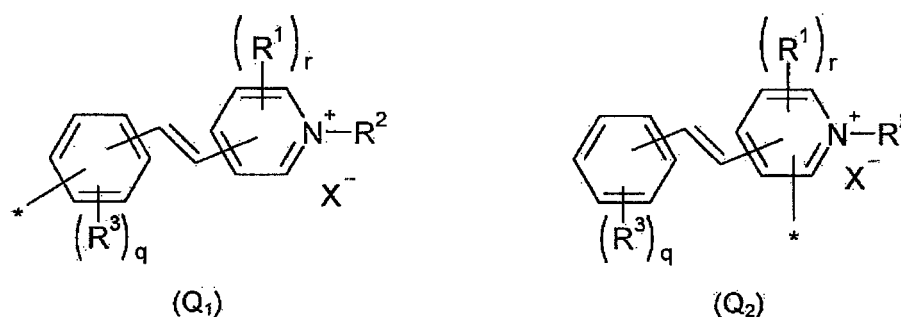
- De préférence, pour la formule (D1), R'1, R'2, R'3, R'4, identiques ou différents, désignent H, un radical alkyle en C1-C4, notamment un radical méthyle.
- 10 Préférentiellement, R'1, R'2, R'3, R'4 identiques désignent H ou un radical alkyle en C1-C4, notamment méthyle.



- 15 dans laquelle R''1, R''2, R''3, R''4, R''5, R''6, R''7, R''8, identiques ou différents désignent H, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4 ;
- Y désigne O ou -N(Rj)-, Rj désignant un groupe alkyle en C1-C4 ;
- T désigne un groupe divalent hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

20

Q désigne un groupement styrylpyridinium (stilbazolium, dit aussi SbQ) de formule (Q1) ou (Q2) suivantes :



dans lesquelles :

R¹ et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène ou un groupement (C₁-C₆)alkyle ; ou alors deux groupes R¹ ou R³ contigus forment ensemble avec les atomes de carbone qui le portent un groupe benzo ;

R² représente l'atome d'hydrogène, un groupement (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou hydroxy, de préférence R² représente un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle ;

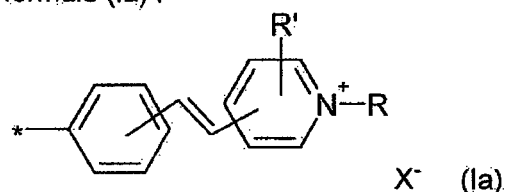
q et r, représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 4 ; et

X⁻ représente un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénure tels que chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ;

* représente la liaison qui relie la partie du radical monovalent au reste du polymère étant entendu que le groupe pendent Q₂ peut être relié au reste du polymère via R² ;

de préférence la liaison * se trouve sur le phényle en position para du groupe styryle sur A₁ ou relié au reste du polymère via R² sur Q₂ ; préférentiellement le groupe styryle de Q₁ et Q₂ se trouve en para du groupe pyridinium ;

De préférence, le groupe Q représente un groupe portant une fonction stylbazolium de formule (Ia) :



dans laquelle:

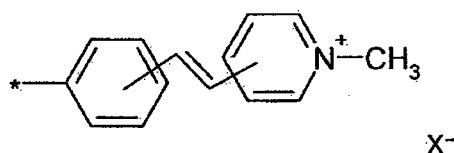
R représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄;

5 R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et

X⁻ désigne un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénures tels que chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ; de préférence le groupe styryle se trouve en para du groupe pyridinium et/ou en para de la liaison d'attache

10 —* ;

Préférentiellement, Q représente le groupement :



15

X⁻ étant tel que défini précédemment, et de préférence l'anion méthylsulfate ou chlorure.

Dans les structures chimiques dessinées, le * représente la liaison qui relie la partie du radical au reste du polymère.

20

Avantageusement, les unités de formule (II) peuvent être présentes dans l'alcool polyvinylique en une proportion allant de 0,1 % à 40 % en mole par rapport au polymère, de préférence allant de 5 à 20 % en mole.

25

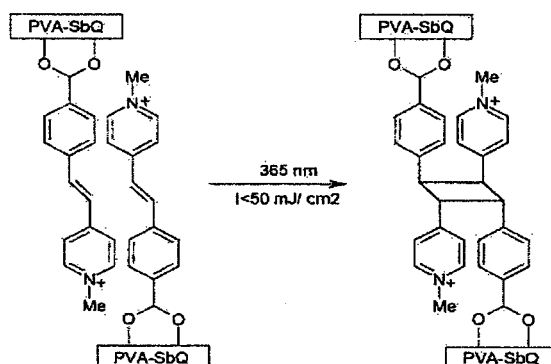
Avantageusement, le polymère utilisé selon l'invention comprend un taux en unité (P) photoréticulable allant de 0,2 à 10 % en mole, de préférence allant de 0,5 à 15 % en mole, et préférentiellement allant de 0,5 à 10 % en mole, par rapport au polymère.

30

Avantageusement, le polymère utilisé selon l'invention comprend un taux en unité hydrophobe (H1) ou (H2) allant de 0,2 à 50 % en mole, de préférence allant de 0,5 à 40 % en mole, préférentiellement allant de 0,5 à 30 % en mole, plus préférentiellement allant de 3 à 25 % en mole, et mieux allant de 10 à 25 % en mole, par rapport au polymère.

35

Le schéma suivant montre la réaction de réticulation qui se produit entre les groupes photoréticulables tels que les groupes stylobazolium, sous l'effet de la lumière, comme illustré ci-après :

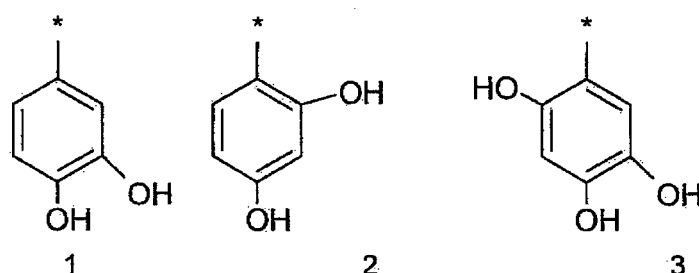


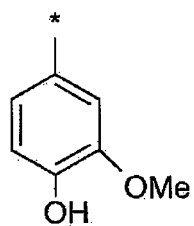
Ces matériaux sont particulièrement appréciés car ils ne nécessitent pas de photoinitiateur et réagissent à une lumière visible ou à un rayonnement pouvant comporter à la fois une lumière UV et une lumière visible, en particulier une faible dose d'UV.

De préférence, le polymère utilisé selon l'invention a un poids moléculaire moyen en poids allant de 10 000 à 200 000 g/mole.

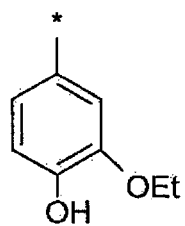
- 10 Le polymère utilisé selon l'invention peut être préparé par réaction d'un alcool polyvinylique avec un aldéhyde de formule A-CHO ou un dialdéhyde de formule OHC-D-CHO et d'un aldéhyde de formule Q-CHO, les groupes A, D et Q étant tels que définis précédemment. La réaction peut être effectuée en milieu aqueux acide (eau ou mélange eau et solvants miscibles à l'eau tel que éthanol, isopropanol, butanol),
- 15 notamment à une température comprise en entre 25 °C et 85 °C, notamment pendant une à douze heures.

Comme exemple de groupe monovalent hydrophobes (A1), on peut citer les groupes suivants :

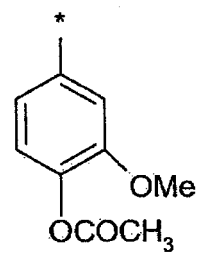




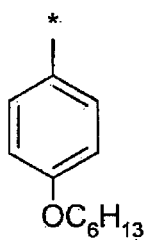
4



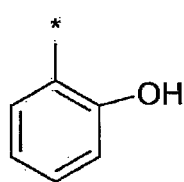
5



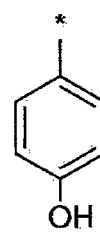
6



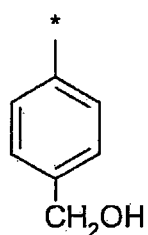
7



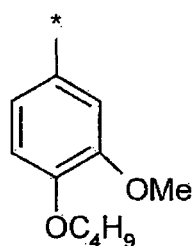
8



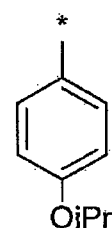
9



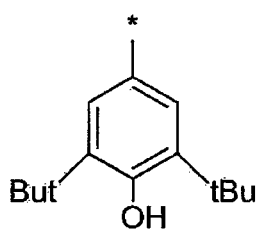
10



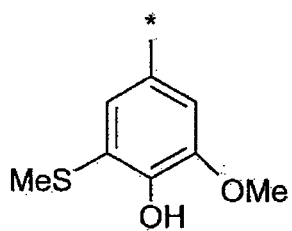
11



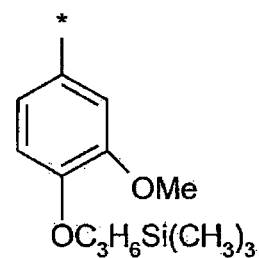
12



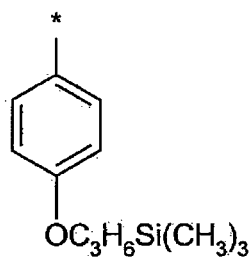
13



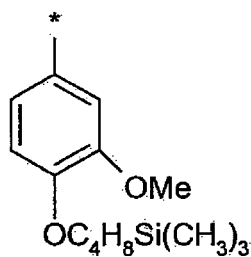
14



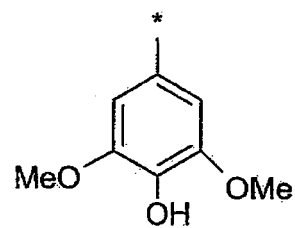
15



16



17

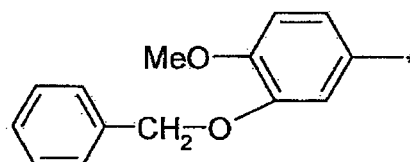
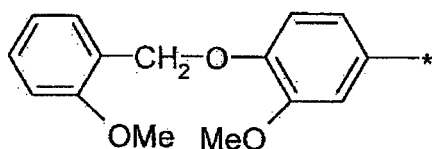
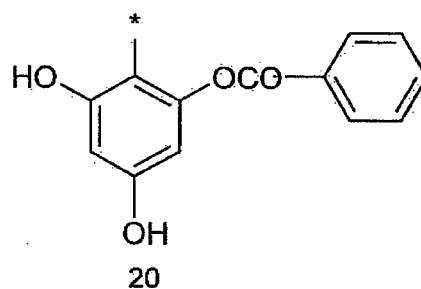
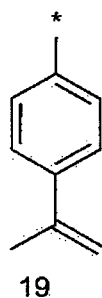


18

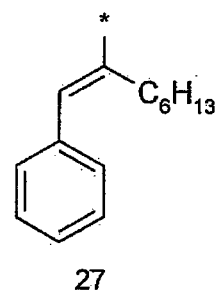
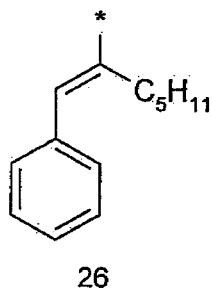
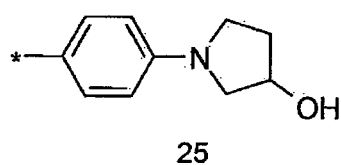
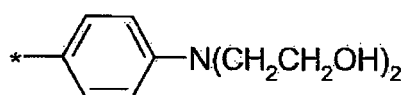
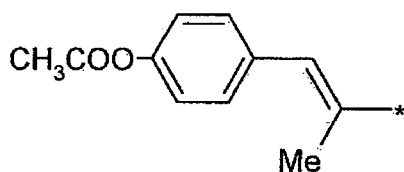
5

10

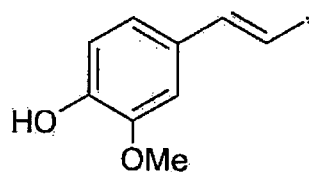
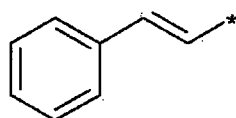
15



5



10

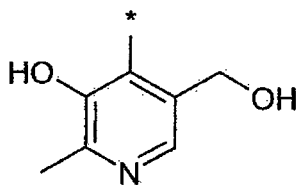


15

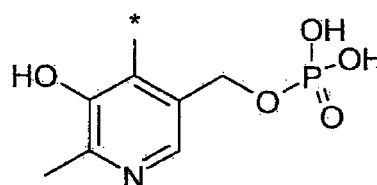
De préférence, (A1) est choisi parmi les groupes 1 à 5, 8 à 10, 12, 18, préférentiellement parmi les groupes 1 à 5, 8, 9, 18, et plus préférentiellement parmi les groupes 1 et 4.

20

Comme exemple de groupe monovalent hydrophobes (A2), on peut citer les groupes suivants :

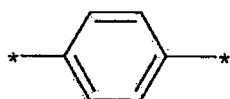


30

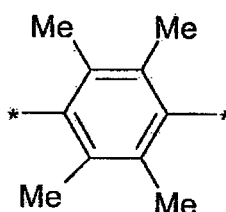


31

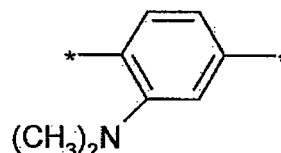
Comme exemple de groupe divalent hydrophobes (D1), on peut citer les groupes suivants :



32



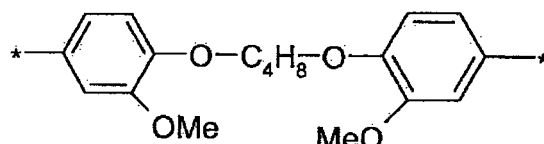
33



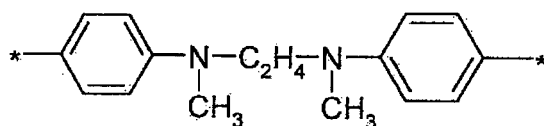
34

De préférence, (D1) est choisi parmi les groupes 32 ou 33, et mieux est le groupe 32.

Comme exemple de groupe divalent hydrophobes (D2), on peut citer les groupes suivants :



35



36

iPr = isopropyl

tBu = tertibutyl

La demande US 2003/0022104 décrit des polymères alcool polyvinylique à groupe SbQ et à groupe aromatique tel que phenyl, méthylphényl.

L'invention a également pour objet les polymères nouveaux tels que décrits précédemment sous réserve que dans le groupe de formule (A1), lorsque $n = 0$, R1, R2, R3 et R4 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène et une des groupes R1, R2, R3, R4 désigne un radical méthyl, les autres groupes désignant H.

L'invention a également pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un polymère nouveau tel que décrit précédemment.

Le polymère utilisé selon l'invention peut être utilisé dans une composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable, en particulier dans une composition cosmétique.

Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu compatible avec les fibres kératiniques d'êtres humains, en particulier avec les cheveux.

Par composition cosmétique, on entend une composition compatible avec les fibres kératiniques, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables, et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs), susceptibles d'en détourner le consommateur.

Le polymère tel que défini précédemment peut être présent dans la composition utilisée selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition issue du mélange extemporané, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 1 % à 10 % en poids.

Le procédé de l'invention comprend une étape ii) d'irradiation de la composition sur les fibres kératiniques pour réticuler le polymère.

Cette irradiation peut consister en l'illumination à la lumière ambiante ou avec une source de lumière artificielle, de la composition appliquée sur les fibres kératiniques.

La lumière ambiante ou artificielle peut émettre un rayonnement dans le visible et/ou dans l'UV. De préférence, elle émet au moins une proportion de rayonnement dans l'UV, par exemple une proportion d'UV d'au moins 2 % de l'éclairement énergétique total de la lumière ambiante.

Selon un mode de réalisation particulier, l'exposition comprend, voire consiste en, l'illumination à la lumière ambiante des cheveux traités, en particulier pendant une durée d'au moins 1 minute.

La durée d'exposition à la lumière ambiante peut aller plus particulièrement de 10 secondes à 30 minutes, notamment de 2 à 15 minutes.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'exposition comprend, voire consiste en, l'illumination avec une source de lumière artificielle de la surface de ladite couche. La durée d'exposition à ladite lumière artificielle peut aller de 1 seconde à 20 minutes, en particulier de 1 seconde à 1 minute.

- 5 La réticulation peut se faire à lumière naturelle ou artificielle, par exemple à l'aide d'un éclairage avec une lampe, un flash, un laser, des LEDs, par exemple sous forme d'une matrice de LEDs.

La source de lumineuse artificielle peut émettre un rayonnement dans le domaine visible et/ou un rayonnement dans l'UV.

- 10 La lumière émise peut être ou non monochromatique. La longueur d'onde de la lumière émise est de préférence centrée sur 365 nm, en particulier comprise entre 100 nm et 500 nm, et mieux entre 200 nm et 420 nm.

Avantageusement, la réticulation s'initie par simple illumination sans nécessiter de photoinitiateur.

- 15 De préférence, il s'agira d'une source de lumière artificielle émettant une énergie comprise entre 0.5 et 5W/cm², les temps d'exposition étant adaptés en conséquence.

La réticulation peut se produire avec une intensité lumineuse réduite, le système d'éclairage peut produire cette intensité lumineuse comprise par exemple entre 500 mJ/cm² et 10J/cm².

- 20 La double caractéristique de l'absence de photoinitiateur et d'intensité lumineuse relativement faible est particulièrement avantageuse car elle permet de limiter les effets néfastes d'initiateurs agressifs ou d'exposition prolongée à une lumière intense, en particulier dans les longueurs d'onde UV.

L'homme du métier sera à même d'adapter les caractéristiques de l'illumination, en termes notamment de durée d'exposition et de longueurs d'onde du rayonnement, au regard de la nature du/des polymère(s) photoréticulable(s) (A) mis en œuvre.

- 25 Selon un mode de réalisation préféré, la composition est appliquée sur les fibres kératiniques telles que les cheveux.

Selon ce mode de réalisation, la composition peut être appliquée sur les fibres

- 30 kératiniques humides ou sèches, propres ou non. On procède de préférence, à un séchage des fibres kératiniques après application de la composition et avant irradiation.

On peut également inclure dans le procédé, préalablement ou postérieurement à l'étape ii) d'irradiation une pause à température ambiante, ou sous chaleur, ou sous

- 35 lumière rouge.

Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape supplémentaire de séchage des fibres kératiniques après l'étape (i) d'application de la composition contenant le polymère et avant ou après l'étape (ii) d'irradiation des fibres

- 40 kératiniques. L'étape de séchage peut être réalisée au moyen d'un sèche-cheveux,

d'un casque ou encore par séchage à l'air libre. L'étape de séchage est avantageusement effectuée à une température allant de 20 à 70 °C.

5 Après l'étape d'irradiation, les fibres kératiniques peuvent être éventuellement rincées à l'eau ou lavées avec un shampoing. Les fibres kératiniques sont ensuite éventuellement séchées au moyen d'un sèche-cheveux ou d'un casque ou à l'air libre.

10 Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est mis en œuvre sur des fibres kératiniques naturelles ou abimées ou sensibilisées, éventuellement colorées et/ou ayant subi un traitement préalable de mise en forme durable ou temporaire.

15 Des fibres abimées sont par exemple des fibres sèches ou rêches ou cassantes ou fourchues ou molles.

Des fibres sensibilisées sont par exemple des fibres décolorées, défrisées ou permanentées.

20 Le procédé selon l'invention est de préférence mis en œuvre sur des fibres kératiniques sèches, c'est-à-dire non humides, notamment des cheveux secs.

25 Après l'étape (i) d'application sur les fibres kératiniques de la composition contenant le polymère, et avant d'effectuer l'étape (ii) d'irradiation des fibres kératiniques, on peut laisser poser la composition contenant le polymère appliqué(e) pendant une durée allant de 1 à 60 minutes, de préférence allant de 2 à 50 minutes, préférentiellement allant de 5 à 45 minutes. Le temps de pose peut être effectué à une température allant de 15 °C à 45 °C, de préférence à la température ambiante (25 °C).

30 La composition décrite précédemment est avantageusement appliquée sur les fibres kératiniques en une quantité allant de 0,1 à 10 grammes, de préférence de 0,2 à 5 grammes de composition par gramme de fibres kératiniques.

Après application de la composition sur les fibres kératiniques, ces dernières peuvent être essorées pour retirer l'excès de composition.

35

Le procédé de traitement selon l'invention peut être mis en œuvre pendant et/ou après, de préférence après, un procédé de traitement cosmétique additionnel des fibres kératiniques, tels qu'un procédé de mise en forme temporaire (mise en forme avec bigoudis, fer à friser, fer à lisser) ou un procédé de mise en forme durable

(permanente, défrisage) ou un procédé de coloration ou de décoloration des fibres kératiniques.

le procédé de traitement selon l'invention peut également être mis en œuvre en post-
5 traitement d'un procédé de traitement cosmétique.

En particulier, le procédé de traitement est mis en œuvre en post-traitement d'un
procédé de coloration, de décoloration, de défrisage, de lissage et/ou d'un procédé
de permanente.

10 La composition utilisée selon l'invention est généralement adaptée à une application
topique sur les fibres kératiniques, et comprend donc généralement un milieu
physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec la peau et/ou ses
phanères. Il s'agit de préférence d'un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire
qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas
15 d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs).

La composition cosmétique utilisée selon l'invention contient un milieu
physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques
d'êtres humains tels que la peau (corps, visage, contour des yeux, cuir chevelu), les
20 cheveux, les cils, les sourcils, les poils, les ongles, les lèvres.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition cosmétique utilisée selon
l'invention peut comprendre un milieu aqueux physiologiquement acceptable. Il peut
par exemple être constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un
25 solvant organique cosmétiquement acceptable. A titre de solvant organique, on peut
par exemple citer les alcools inférieurs en C_2-C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ;
les polyols, notamment ceux ayant de 2 à 6 atomes de carbones comme la
glycérine, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène
glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol ; les esters courts comme l'acétate
30 d'éthyle, l'acétate de butyle; et leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition cosmétique utilisée
selon l'invention comprend un milieu non aqueux physiologiquement acceptable. Il
peut par exemple être constitué d'un ou plusieurs solvants organiques
35 cosmétiquement acceptable, tels que ceux décrits précédemment, ou bien encore
d'une ou plusieurs huiles usuelles en cosmétique.

Le milieu non aqueux comprend de préférence une huile volatile.

On entend par « huile volatile », une huile (ou milieu non aqueux) susceptible de
s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et à
40 pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à
température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à

température ambiante et à pression atmosphérique, en particulier, ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm Hg), et de préférence, allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm Hg), et préférentiellement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm Hg).

5

Ces huiles volatiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, ou leurs mélanges. On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore.

10

Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les isoalcanes en C_8-C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane),

15

l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars® ou de Permethyls®.

Comme huiles siliconées volatiles, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment, celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes (cSt) ($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant, notamment, de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer, notamment, les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

20

25

30

Les compositions utilisées selon l'invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs additifs cosmétiques choisis parmi les agents tensio-actifs, les filtres solaires, les charges, les matières colorantes, les agents nacrants, les agents opacifiants, les agents séquestrants, les polymères filmogènes, les agents plastifiants, les agents épaississants, les huiles, les cires, les parfums et les agents conservateurs.

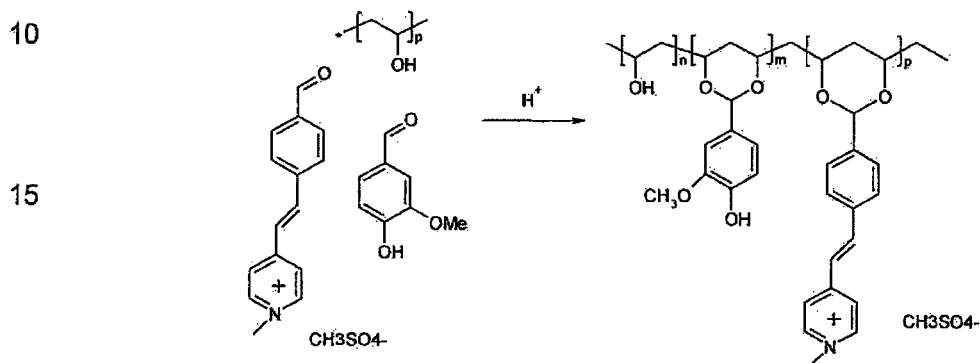
35

Les compositions utilisées selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées et notamment sous forme de solutions aqueuses, solutions hydroalcooliques, d'émulsions huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H) ou multiple (triple : E/H/E ou H/E/H), de gels aqueux, de gels hydroalcooliques. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

40

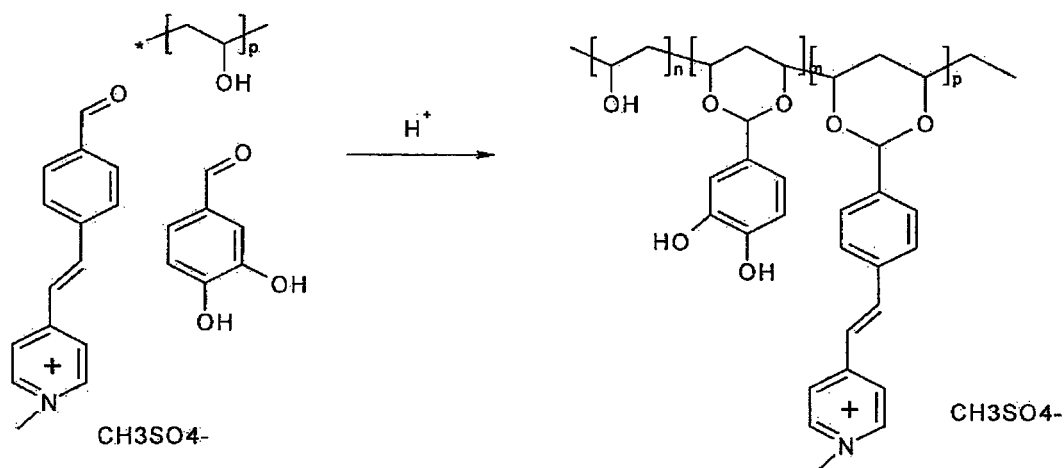
L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemple 1 : Polymère d'alcool polyvinylique fonctionnalisé avec des groupements SbQ et vaniline



Dans un réacteur, on a introduit 20 g d'alcool polyvinylique (SELVOL® 540 de chez SEKISUI), 200 ml de mélange de solvants (eau/isopropanol 50/50 poids/poids). Le mélange a été chauffé à 80°C jusqu'à la solubilisation de l'alcool polyvinylique. Puis on a ajouté 5ml d'HCl 1M et 1g de vanilline et un 1 g de N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate (CA n° 74401-04-0). Le milieu réactionnel a été maintenu à 80°C pendant 8 heures. Le produit a été purifié 3 fois par précipitation dans 600 ml d'acétone. Le produit purifié a été mis en solution hydroalcoolique eau/isopropanol (50/50 poids/poids) à 10% en poids de polymère (solution S1). Le polymère obtenu comprend 20% en poids de groupement issu de la vanilline et 15% en poids de groupement SbQ issu du N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate.

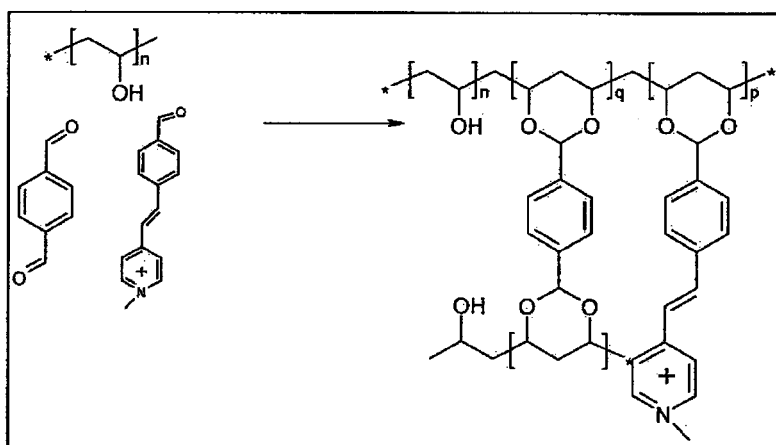
Exemple 2 : Polymère d'alcool polyvinylique fonctionnalisé avec des groupements SbQ et 3,4 dihydroxybenzaldéhyde



Le polymère a été préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant :

- 5 20 g d'alcool polyvinylique (SELVOL 540 de chez SEKISUI)
- 1 g de 3,4 dihydroxybenzaldéhyde
- 1 g de N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate
- Solvant : eau / isopropanol (40/60 poids/poids) : 200 ml
- 10 Le polymère obtenu comprend 18 % en poids de groupement issu du 3,4 dihydroxy benzaldéhyde et 15% en poids de groupement SbQ issu du N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate. Après purification, le polymère a été mis en solution à 10 % en poids dans un mélange eau / isopropanol (50/50 poids/poids)
- On a ainsi obtenue une solution S2 du polymère 2.

Exemple 3 : Polymère d'alcool polyvinylique fonctionnalisé avec des groupements SbQ et téréphthaldéhyde



Le polymère a été préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant :

20 g d'alcool polyvinylique (SELVOL 540 de chez SEKISUI)

1g de 3,4 dihydroxybenzaldéhyde

5 1g de N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate

0,5 g de téréphthaldéhyde

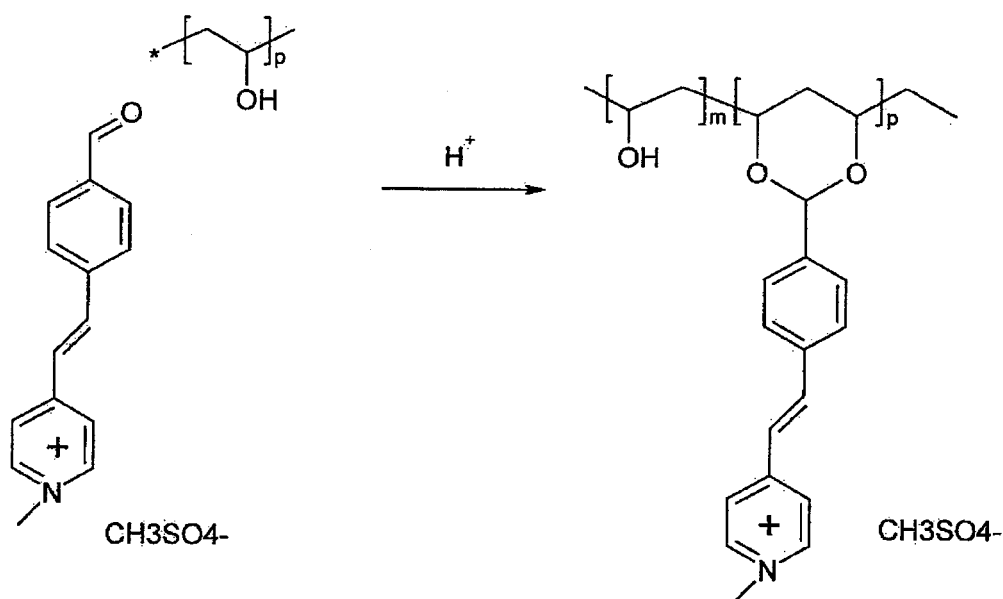
Solvant : eau/isopropanol (200/50) : 250 ml

10 en ajoutant d'abord HCl et le SbQ , et en maintenant le mélange réactionnel à 80 °C pendant 6 heures, puis en ajoutant le téréphthaldéhyde . On a observé la formation d'un hydrogel.

Le polymère obtenu comprend 2,5 % en poids (soit 0,8 % molaire) de groupement issu du téréphthaldéhyde et 1 % en poids (soit 0,98 % molaire) de groupement SbQ issu du

15 N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate.

20 **Exemple 4 (hors invention) :** Polymère d'alcool polyvinylique fonctionnalisé avec des groupements SbQ



25 Le polymère a été préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant :

20 g d'alcool polyvinylique (SELVOL 540 de chez SEKISUI)

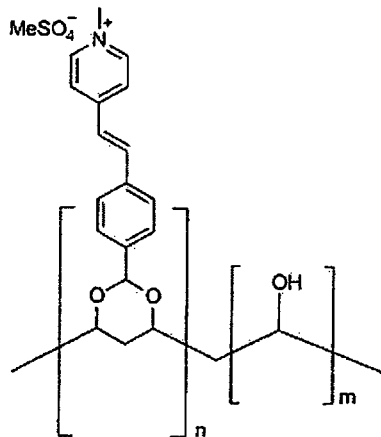
1g de N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate

solvant : 200 ml d'eau

30

Le polymère obtenu comprend 15% en poids de groupement SbQ issu du n-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate.

Exemple 5 (hors invention) : polymère d'alcool polyvinylique fonctionnalisé avec des groupements SbQ



5

vendu par la société Polysciences, Inc, sous la référence catalogue 22570-75 ayant un taux de greffage en groupement SbQ issu du N-méthyl-4-(p-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate de 4,1 mole % ; poids moléculaire ~ 45 000.

10

Exemples 6 à 10 comparatifs : Evaluation des propriétés cosmétiques des polymères appliqués sur les cheveux

On a préparé les 5 compositions décrites ci-après (pourcentages en poids).

15

	Ex 6	Ex 7	Ex 8*	Ex 9*	Ex 10*
Polymère 1	10				
Polymère 2		10			
Polymère 5			10		
Polymère 6				10	
PVA					10
eau			qsp 100	qsp 100	qsp 100
Eau / isopropanol 50/50 (poids/poids)	qsp 100	qsp 100			

* exemples hors invention

20

On a appliqué sur des mèches de cheveux Curly Type IV, un mélange de 40 % en poids de poudre décolorante vendue sous la dénomination Platifiz® précision par L'Oreal et de 60 % de solution aqueuse d'eau oxygénée à 0,6 % en poids, selon un rapport de bain égal à 4, puis on a chauffée la mèche traitée sur une plaque chauffante à 33 °C pendant 30 minutes. On a ensuite rincé la mèche à l'eau du robinet, laissée

séchée dans une étuve ventilée à 70 °C pendant une heure. On a répété ce protocole une deuxième fois.

5 Sur les mèches ainsi décolorées, on a appliqué la composition de polymère à évaluer avec un pinceau selon un rapport de bain égal à 1 de chaque côté de la mèche de cheveux. On a ensuite exposé la mèche sous lampe UV SINA UV Lamp & Dryer – 56 W pendant 6 minutes puis on a séché la mèche sur plaque chauffante à 50 °C pendant 15 minutes. Puis la mèche traitée est laissée à la température ambiante pendant 24 heures.

10 On a ensuite appliqué 1 g de shampooing DOP Camomille vendu par La Scad pour 2,8 g de mèches, on a malaxé pendant 10 secondes , on a laissé poser 3 minutes puis on a rincé à l'eau à 37 °C, 10 passages . La mèche a ensuite été séchée dans une étuve ventilée à 70 °C pendant une heure. On a effectué en tout 5 fois l'application de shampooing.

15 On a ensuite évalué les propriétés cosmétiques suivantes :

Toucher : on a évalué le toucher aux doigts des mèches traitées, par 3 personnes formées à l'évaluation sensorielle sur cheveu, sur des critères tactiles de douceur.

20 Démêlage : le démêlage au peigne a été réalisé après immersion de la mèche pendant 10 secondes dans l'eau, avec 5 passages de peigne plastique à petites dents (7 dents / cm, diamètre des dents env. 800 µm).

25 L'évaluation a été faite de la façon suivante :

++ : propriété cosmétique évaluée performante

+ : propriété cosmétique évaluée moyennement performante

0 : propriété cosmétique évaluée non performante

30 On a obtenu les résultats suivants :

Exemples	Avant shampooing			Après 5 Shampooings		
	Touché Humide (douceur)	démêlage	Touché sec (douceur)	Touché Humide (douceur)	démêlage	Touché sec (douceur)
10 (PVA)	0	0	0	0	0	0
6 (P1)	++	+	++	++	++	++
7 (P2)	++	+	++	++	+	++
8 (P3)	+	0	+	0	0	0
9 (P4)	+	0	+	0	0	0

Les résultats obtenus montrent que les polymères selon l'invention confèrent des propriétés améliorées de toucher et de démêlage.

5 **Exemple 11 :**

On prépare la composition suivante (pourcentage en poids) :

Polymère 3 (exemple 3)		6 %
Eau/isopropanol (50/50)	qsp	100 %

10

On applique la composition sur les cheveux, on laisse sécher 15 minutes à la température ambiante puis on expose les cheveux à la lumière sous lampe UV SINA UV Lamp & Dryer – 56 W pendant 6 minutes.

15

Les cheveux ainsi traités présentent une bonne douceur au toucher, un bon démêlage, y compris après un shampoing.

REVENDICATIONS

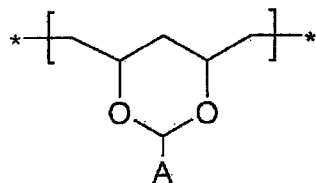
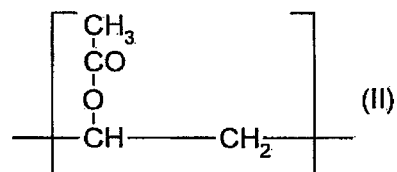
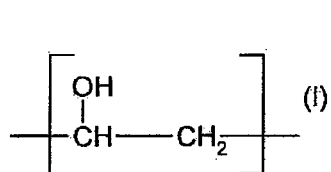
1. Procédé cosmétique de traitement des fibres kératiniques comprenant :

- (i) une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition cosmétique
 5 comprenant un polymère alcool polyvinylique ;
 (ii) une étape d'irradiation de la composition sur les fibres kératiniques pour réticuler ledit polymère ;
 les étapes (i) et (ii) étant réalisées en même temps ou séparément dans l'ordre (i) puis
 (ii) ;

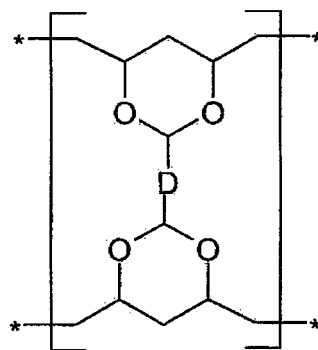
10

le polymère alcool polyvinylique comprenant :

- au moins une unité alcool de formule (I)
- éventuellement au moins une unité acétate de formule (II)
- au moins une unité photoréticulable de formule (P) et
- 15 - au moins une unité hydrophobe de formule (H1) ou (H2) suivantes :

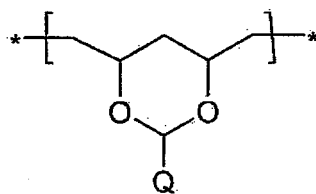


(H1)



(H2)

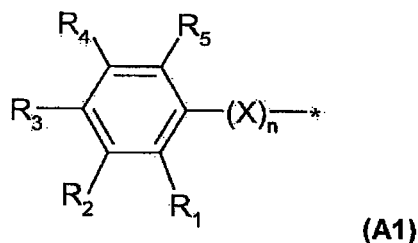
20



(P)

dans lesquelles :

A désigne un groupe aromatique monovalent de formule (A1) ou (A2) suivantes :

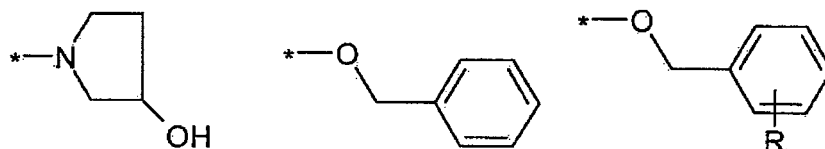


5

dans laquelle R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, SRa, CO₂H, -OCORb, -NRcRd, un radical alkyle en C1-C4, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes O, S ou groupe divalent N(Re),

- 10 Ra désignant un groupe alkyle en C1-C6 ; Rb désignant un groupe un radical alkyle en C1-C6 ou benzyle ; Rc, Re désignant un groupe alkyle en C1-C4 ; Rd désignant H ou un groupe alkyle en C1-C4 ;
l'un des radicaux R1, R2, R3, R4, R5 pouvant également désigner un groupe -O-K-Si(CH₃)₃, K désignant une groupe divalent hydrocarboné en C₂-C₆ ;

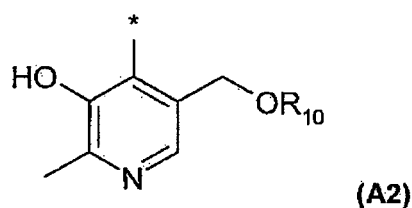
- 15 -N(CH₂CH₂OH)₂ ;



R désignant un radical alkyl en C1-C6 ou un radical alcoxy en C1-C4 :
le groupe R3 pouvant également désigner le radical -C(CH₃)=CH₂

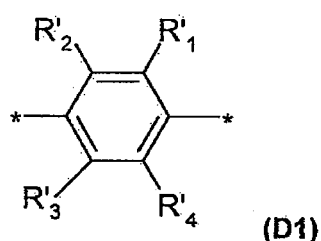
- 20 n= 0 ou 1 ; de préférence n= 0 (c'est-à-dire désigne une liaison covalente)
X désigne un radical divalent -CH=C(Rf)- Rf désignant H ou un radical alkyle en C1-C6 ;
sous réserve que lorsque n = 0, R1, R2, R3 et R4 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène.

25

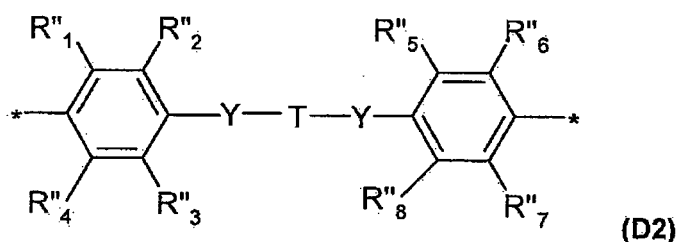


dans laquelle R_{10} désigne H ou un groupe phosphate $-\text{PO}(\text{OH})_2$

- 5 **D** désigne un groupe divalent de formule (D1) ou (D2) suivantes :



- 10 dans laquelle R'_1, R'_2, R'_3, R'_4 , identiques ou différents, désignent H, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, l'un des radicaux R_1, R_2, R_3, R_4 pouvant également désigner un groupe NRgRh , R_g désignant H ou un groupe alkyle en C1-C4, R_h désignant un groupe alkyle en C1-C4.



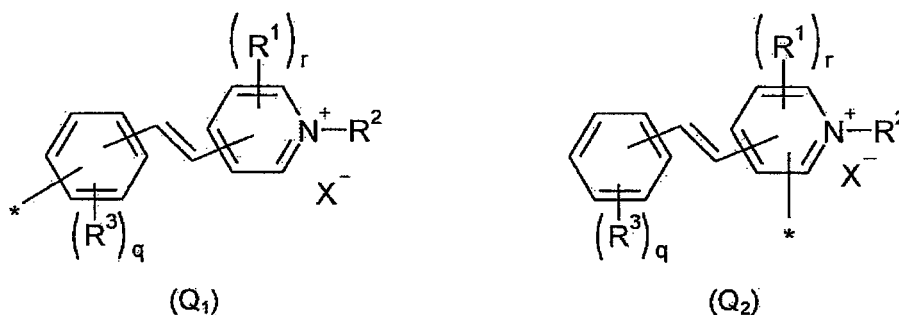
15

dans laquelle $R''_1, R''_2, R''_3, R''_4, R''_5, R''_6, R''_7, R''_8$, identiques ou différents désignent H, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4 ;

Y désigne O ou $-\text{N}(\text{R}_j)-$, R_j désignant un groupe alkyle en C1-C4 ;

- 20 T désigne un groupe divalent hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

Q désigne un groupement styrylpyridinium (stilbazolium, dit aussi SbQ) de formule (Q1) ou (Q2) suivantes :



dans lesquelles :

R¹ et **R³**, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène ou un groupement (C₁-C₆)alkyle ; ou alors deux groupes **R¹** ou **R³** contigus forment ensemble avec les

5 atomes de carbone qui le portent un groupe benzo ;

R² représente l'atome d'hydrogène, un groupement (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou hydroxy, de préférence **R²** représente un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle ;

q et **r**, représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 4 ; et

10 **X⁻** représente un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénure tels que chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ;

* représente la liaison qui relie la partie du radical au reste du polymère.

15

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour le groupe de formule (A1), **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R₅**, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, Ra désignant un groupe alkyle en C1-C3 ; de préférence, **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R₅**, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, Ra désignant un groupe alkyle en C1-C3 , et au

20

moins deux, voire trois, des groupes **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄**, **R₅**, désignent H.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère contient au moins une unité hydrophobe de formule (H1).

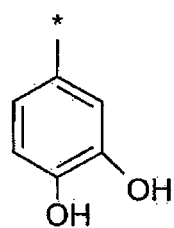
25

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère contient au moins une unité hydrophobe de formule (H1) ayant un groupe (A1) tel que défini dans la revendication 1 ou 2.

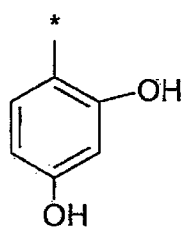
5. Procédé selon l'une des revendications 1, 3, 4, caractérisé en ce que l'unité

30

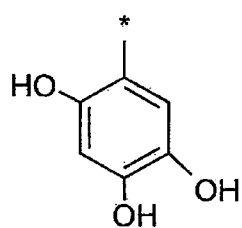
hydrophobe de formule (H1) contient un groupe de formule (A1) choisi parmi :



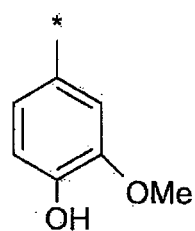
1



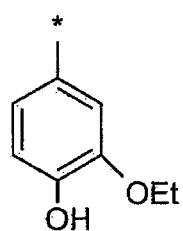
2



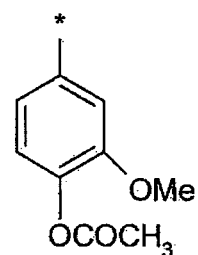
3



4

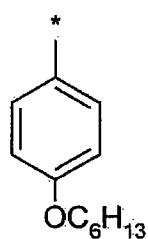


5

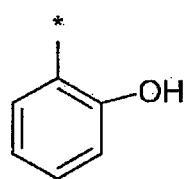


6

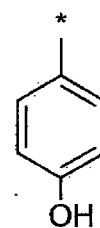
5



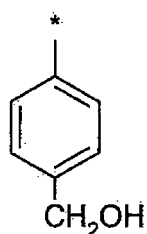
7



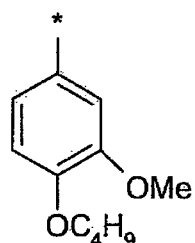
8



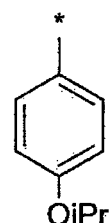
9



10

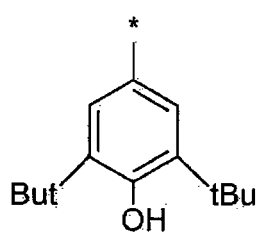


11

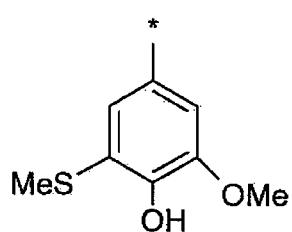


12

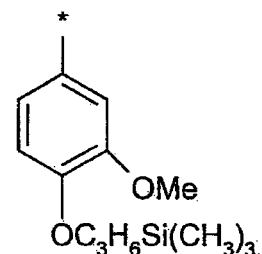
10



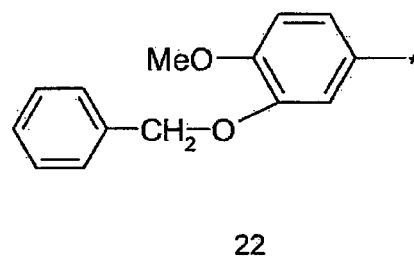
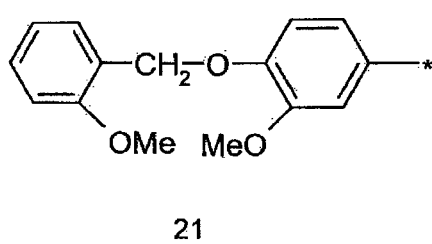
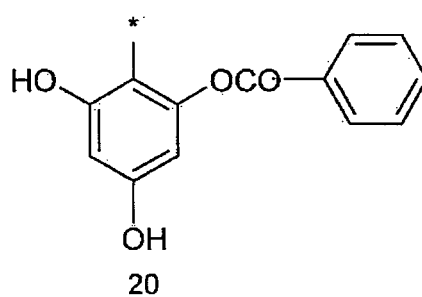
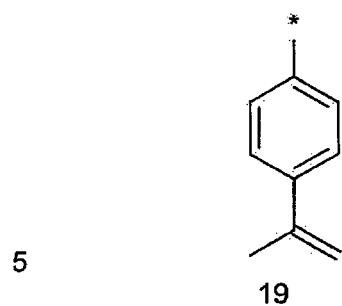
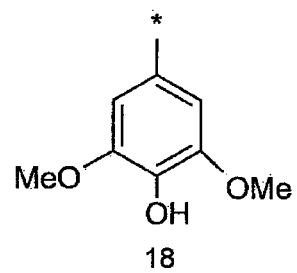
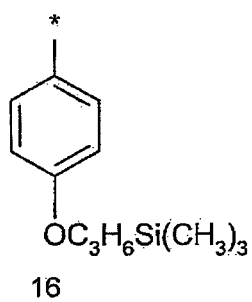
13



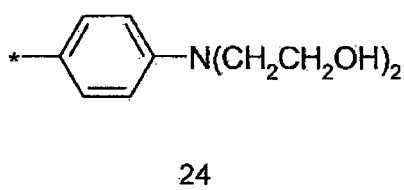
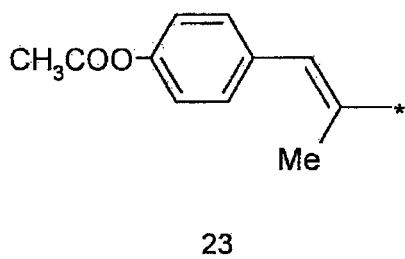
14



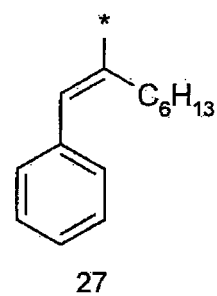
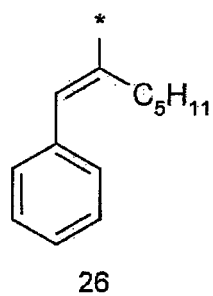
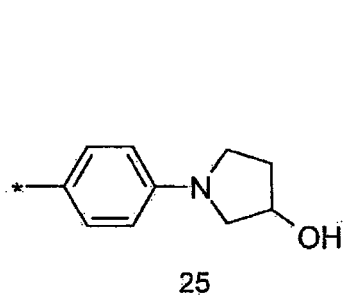
15

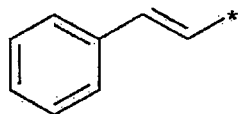


10

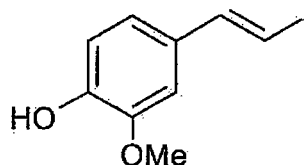


15





28



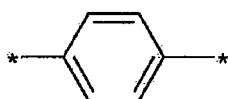
29

5 de préférence, (A1) est choisi parmi les groupes 1 à 5, 8 à 10, 12, 18, préférentiellement parmi les groupes 1 à 5, 8, 9, 18, et plus préférentiellement parmi les groupes 1 et 4.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère contient au
10 moins une unité hydrophobe de formule (H2).

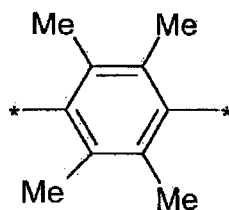
7. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 6, caractérisé en ce que pour le groupe
divalent de formule (D1), R'1, R'2, R'3, R'4, identiques ou différents, désignent H, un
radical alkyle en C1-C4, notamment un radical méthyle ; de préférence R'1, R'2, R'3,
15 R'4 identiques désignent H ou un radical alkyle en C1-C4, notamment méthyle.

8. Procédé selon l'une des revendications 1, 6, 7, caractérisé en ce que l'unité
hydrophobe de formule (H2) contient un groupe de formule (D1) choisi parmi :

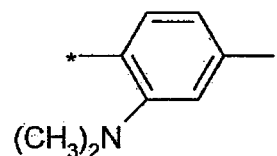


20

32

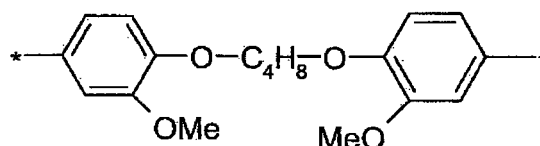


33

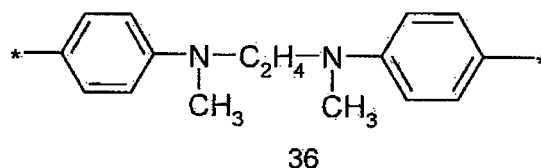


34

25 ou un groupe de formule (D2) choisi parmi



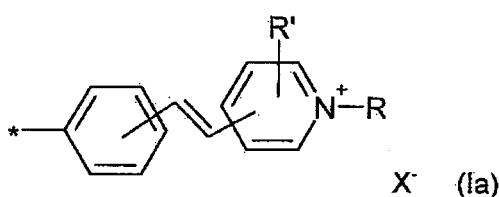
35



de préférence, (D1) est choisi parmi les groupes 32 ou 33, et mieux est le groupe 32.

5

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que groupe Q de l'unité (P) représente un groupe portant une fonction stylbazolium de formule (Ia) :



10

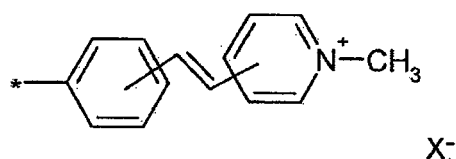
dans laquelle:

R représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄;

R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et

15 X⁻ désigne un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphate, sulfate, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ; de préférence le groupe styryle se trouve en para du groupe pyridinium et/ou en para de la liaison d'attache —* .

20 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que groupe Q de l'unité (P) représente le groupement :



25 dans laquelle X⁻ désigne un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphate, sulfate, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ;, et de préférence l'anion méthylsulfate ou chlorure.

30 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère comprend au moins une unité de formule (II), de préférence présente dans

l'alcool polyvinylique en une proportion allant de 0,1 % à 40 % en mole par rapport au polymère, de préférence allant de 5 à 20 % en mole.

5 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère comprend un taux en unité (P) photoréticulable allant de 0,2 à 10 % en mole, de préférence allant de 0,5 à 15 % en mole, et préférentiellement allant de 0,5 à 10 % en mole, par rapport au polymère.

10 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère comprend un taux en unité hydrophobe (H1) ou (H2) allant de 0,2 à 50 % en mole, de préférence allant de 0,5 à 40 % en mole, préférentiellement allant de 0,5 à 30 % en mole, plus préférentiellement allant de 3 à 25 % en mole, et mieux allant de 10 à 25 % en mole, par rapport au polymère.

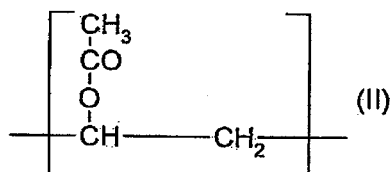
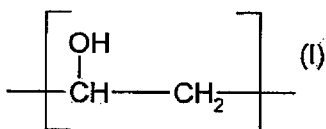
15 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit polymère a un poids moléculaire moyen en poids allant de 10 000 à 200 000 g/mole.

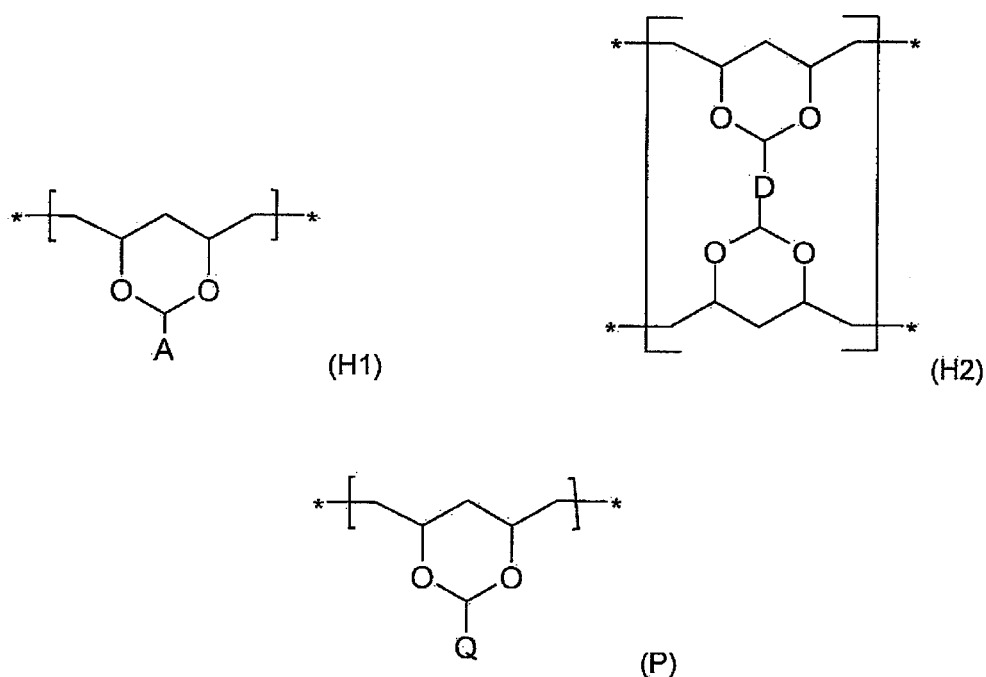
20 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est présent dans la composition cosmétique en une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition issue du mélange extemporané, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 1 % à 10 % en poids.

25 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'irradiation est une irradiation avec un rayonnement dans l'UVA ou dans le domaine visible, et de préférence un rayonnement dans l'UVA.

17. Polymère alcool polyvinylique comprenant :

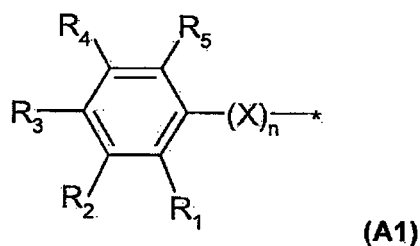
- 30 - au moins une unité alcool de formule (I)
 - éventuellement au moins une unité acétate de formule (II)
 - au moins une unité photoréticulable de formule (P) et
 - au moins une unité hydrophobe de formule (H1) ou (H2) suivantes :





5 dans lesquelles :

A désigne un groupe aromatique monovalent de formule (A1) ou (A2) suivantes :



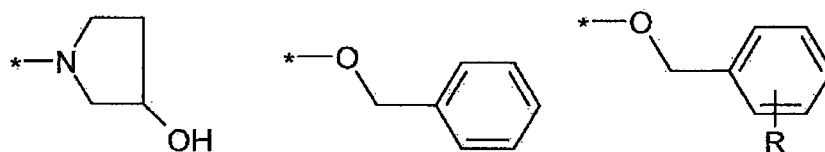
10 dans laquelle R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, SRa, CO₂H, -OCORb, -NRcRd, un radical alkyle en C1-C4, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes O, S ou groupe divalent N(Re),

15 Ra désignant un groupe alkyle en C1-C6 ; Rb désignant un groupe un radical alkyle en C1-C6 ou benzyle ; Rc, Re désignant un groupe alkyle en C1-C4 ; Rd désignant H ou un groupe alkyle en C1-C4 ;

l'un des radicaux R1, R2, R3, R4, R5 pouvant également désigner un groupe

-O-K-Si(CH₃)₃, K désignant une groupe divalent hydrocarboné en C₂-C₆ ;

-N(CH₂CH₂OH)₂ ;



R désignant un radical alkyl en C1-C6 ou un radical alcoxy en C1-C4 :

le groupe R3 pouvant également désigner le radical $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

5 $n = 0$ ou 1 ; de préférence $n = 0$ (c'est-à-dire désigne une liaison covalente)

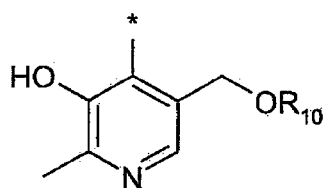
X désigne un radical divalent $-\text{CH}=\text{C}(\text{Rf})-$ Rf désignant H ou un radical alkyle en C1-C6 ;

sous réserve que :

lorsque $n = 0$, R1, R2, R3 et R4 ne désignent pas simultanément un atome

10 d'hydrogène ;

lorsque $n = 0$, un des groupes R1, R2, R3, R4 désigne un radical méthyl, les autres groupes désignant H ;

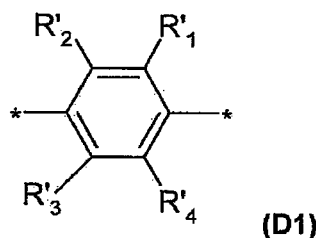


(A2)

dans laquelle R10 désigne H ou un groupe phosphate $-\text{PO}(\text{OH})_2$

D désigne un groupe divalent de formule (D1) ou (D2) suivantes :

20

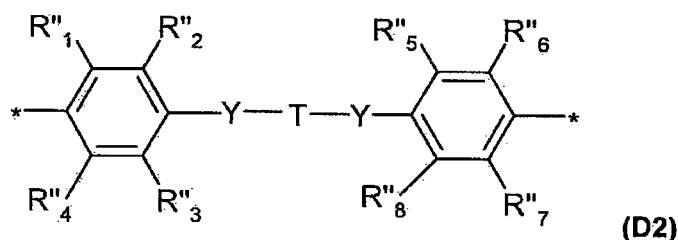


(D1)

dans laquelle R'1, R'2, R'3, R'4, identiques ou différents, désignent H, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4, l'un des radicaux R1, R2, R3, R4 pouvant

également désigner un groupe NRgRh, Rg désignant H ou un groupe alkyle en C1-C4, Rh désignant un groupe alkyle en C1-C4.

5

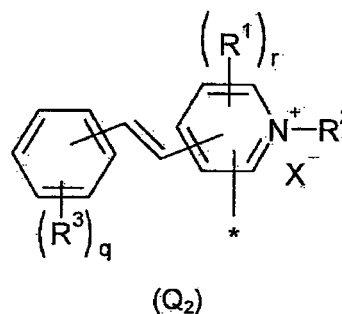
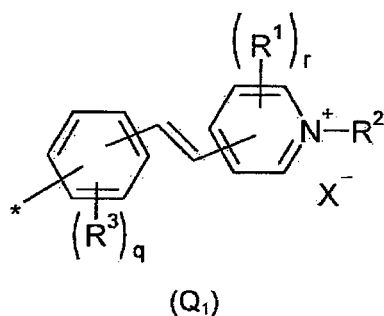


dans laquelle R''1, R''2, R''3, R''4, R''5, R''6, R''7, R''8, identiques ou différents désignent H, un radical alkyle en C1-C4, un radical alcoxy en C1-C4 ;

Y désigne O ou -N(Rj)-, Rj désignant un groupe alkyle en C1-C4 ;

10 T désigne un groupe divalent hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

Q désigne un groupement styrylpyridinium (stilbazolium, dit aussi SbQ) de formule (Q1) ou (Q2) suivantes :



15

dans lesquelles :

R¹ et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène ou un groupement (C₁-C₆)alkyle ; ou alors deux groupes R¹ ou R³ contigus forment ensemble avec les atomes de carbone qui le portent un groupe benzo ;

20 R² représente l'atome d'hydrogène, un groupement (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou hydroxy, de préférence R² représente un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle ;
q et r, représentent un entier compris inclusivement entre 0 et 4 ; et

X⁻ représente un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénure tels que chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ;

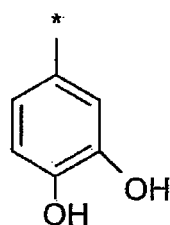
5 * représente la liaison qui relie la partie du radical au reste du polymère.

18. Polymère selon la revendication 17, caractérisé en ce que pour le groupe de formule (A1), R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, Ra désignant un groupe alkyle en C1-C3 ; de préférence, R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, désignent H, OH, ORa, Ra désignant un groupe alkyle en C1-C3 , et au moins deux, voire trois, des groupes R1, R2, R3, R4, R5, désignent H.

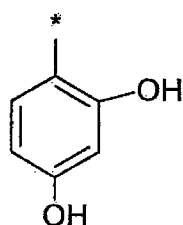
19. Polymère selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il contient au moins une unité hydrophobe de formule (H1).

20. Polymère selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'il contient au moins une unité hydrophobe de formule (H1) ayant un groupe (A1) tel que défini dans la revendication 1 ou 2.

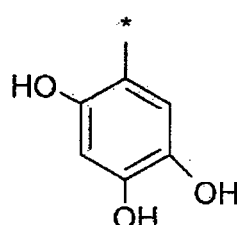
21. Polymère selon l'une des revendications 17, 19, 20, caractérisé en ce que l'unité hydrophobe de formule (H1) contient un groupe de formule (A1) choisi parmi :



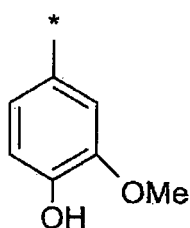
1



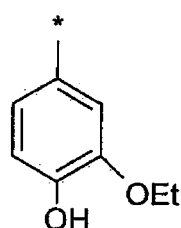
2



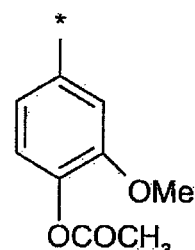
3



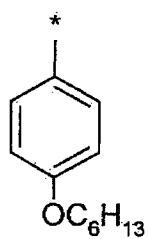
4



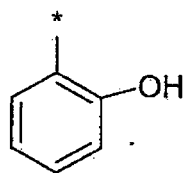
5



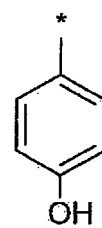
6



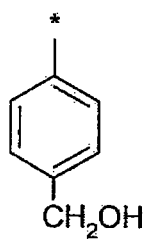
7



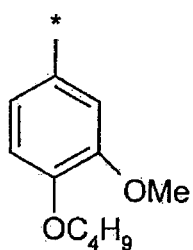
8



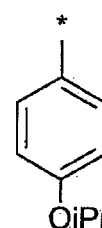
9



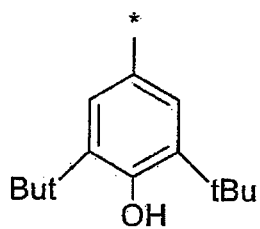
10



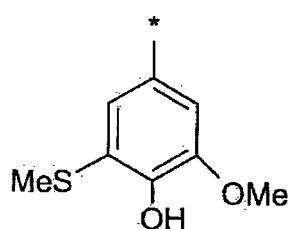
11



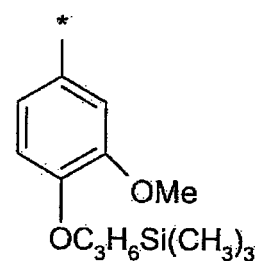
12



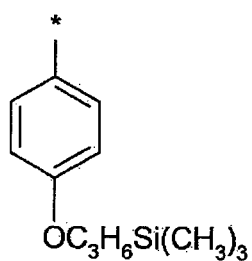
13



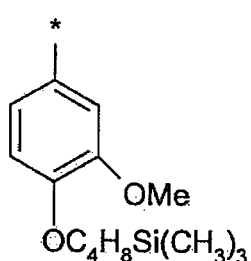
14



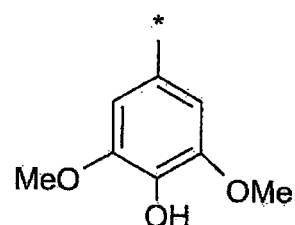
15



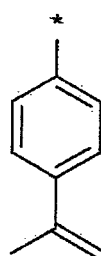
16



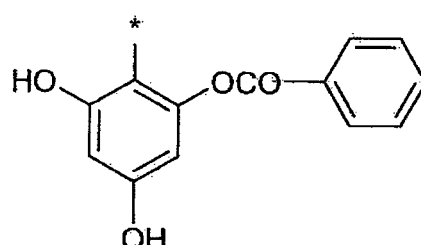
17



18



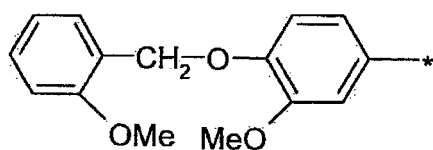
19



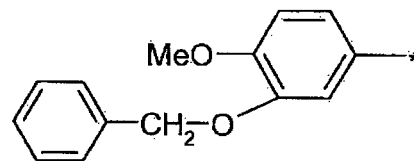
20

5

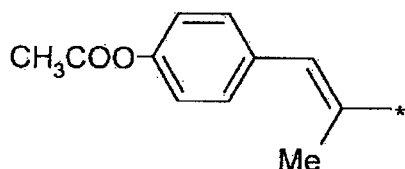
10



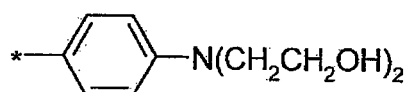
21



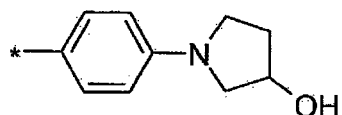
22



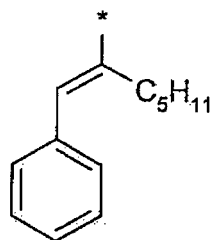
23



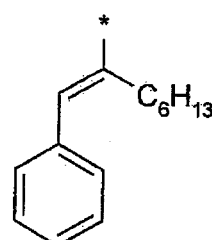
24



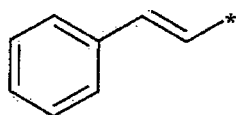
25



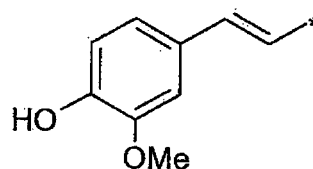
26



27



28



29

15 de préférence, (A1) est choisi parmi les groupes 1 à 5, 8 à 10, 12, 18, préférentiellement parmi les groupes 1 à 5, 8, 9, 18, et plus préférentiellement parmi les groupes 1 et 4.

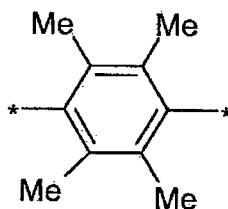
22. Polymère selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il contient au moins une
20 unité hydrophobe de formule (H2).

23. Polymère selon l'une des revendications 17 ou 22, caractérisé en ce que pour le
groupe divalent de formule (D1), R'1, R'2, R'3, R'4, identiques ou différents, désignent
H, un radical alkyle en C1-C4, notamment un radical méthyle ; de préférence R'1, R'2,
25 R'3, R'4 identiques désignent H ou un radical alkyle en C1-C4, notamment méthyle.

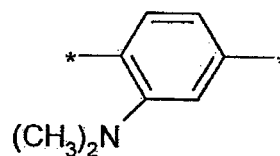
24. Polymère selon l'une des revendications 17, 22, 23, caractérisé en ce que l'unité hydrophobe de formule (H2) contient un groupe de formule (D1) choisi parmi :



32

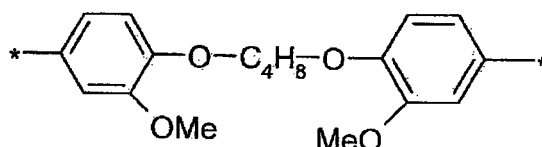


33

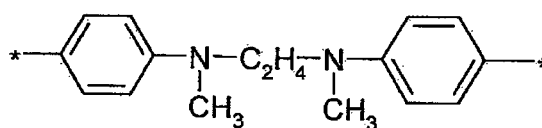


34

ou un groupe de formule (D2) choisi parmi



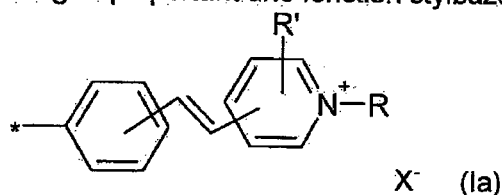
35



36

de préférence, (D1) est choisi parmi les groupes 32 ou 33, et mieux est le groupe 32.

25. Polymère selon l'une des revendications 17 à 24, caractérisé en ce que groupe Q de l'unité (P) représente un groupe portant une fonction stylobazolium de formule (Ia) :



dans laquelle:

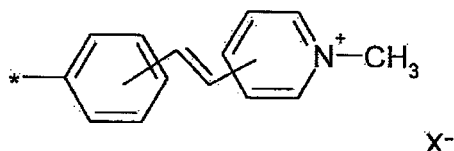
R représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

25 R' représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et

X⁻ désigne un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphate, sulfate, méthanesulfonates,

p-toluènesulfonate ; de préférence le groupe styryle se trouve en para du groupe pyridinium et/ou en para de la liaison d'attache —* .

26. Polymère selon l'une des revendications 17 à 25, caractérisé en ce que groupe Q de l'unité (P) représente le groupement :



- 10 dans laquelle X^- désigne un contre ion anionique de préférence choisi parmi les ions halogénures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfate, phosphate, sulfate, méthanesulfonates, p-toluènesulfonate ;, et de préférence l'anion méthylsulfate ou chlorure.
- 15 27. Polymère selon l'une des revendications 17 à 26, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une unité de formule (II), de préférence présente dans l'alcool polyvinylique en une proportion allant de 0,1 % à 40 % en mole par rapport au polymère, de préférence allant de 5 à 20 % en mole.
- 20 28. Polymère selon l'une des revendications 17 à 27, caractérisé en ce qu'il comprend un taux en unité (P) photoréticulable allant de 0,2 à 10 % en mole, de préférence allant de 0,5 à 15 % en mole, et préférentiellement allant de 0,5 à 10 % en mole, par rapport au polymère.
- 25 29. Polymère selon l'une des revendications 17 à 28, caractérisé en ce qu'il comprend un taux en unité hydrophobe (H1) ou (H2) allant de 0,2 à 50 % en mole, de préférence allant de 0,5 à 40 % en mole, préférentiellement allant de 0,5 à 30 % en mole, plus préférentiellement allant de 3 à 25 % en mole, et mieux allant de 10 à 25 % en mole, par rapport au polymère.
- 30 30. Polymère selon l'une des revendications 17 à 29, caractérisé en ce que ledit polymère a un poids moléculaire moyen en poids allant de 10 000 à 200 000 g/mole.
- 35 31. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 834111
FR 1663052

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2006/239946 A1 (SAMAIN HENRI [FR] ET AL) 26 octobre 2006 (2006-10-26) * exemple 1 * * alinéa [0010] * * alinéas [0016] - [0019] * -----	1-31	A61K8/81 C08F218/08 C08G61/12 C08F216/06
Y	WO 2016/174041 A1 (OREAL [FR]) 3 novembre 2016 (2016-11-03) * page 2, ligne 1 - ligne 18 * * page 4, ligne 3 - ligne 25 * * revendications 1,4 * -----	1-31	
Y	US 2013/167859 A1 (BUI HY SI [US] ET AL) 4 juillet 2013 (2013-07-04) * alinéas [0001] - [0004], [0043] * -----	1-31	
X	US 4 777 114 A (ICHIMURA KUNIHIRO [JP] ET AL) 11 octobre 1988 (1988-10-11) * colonne 1, ligne 9 - ligne 16 * * colonne 3, ligne 1 - ligne 48 * * colonne 4, ligne 49 - colonne 4, ligne 34 * -----	17-20, 25-31 1-31	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X,D	US 2003/022104 A1 (TAKANO MASAHIRO [JP] ET AL) 30 janvier 2003 (2003-01-30) * alinéas [0012] - [0013] * * alinéa [0035] * -----	17-20, 25-31 17-31	A61Q A61K C08F
Y			
X	US 5 206 113 A (MUELLER-HESS WALTRAUD [DE] ET AL) 27 avril 1993 (1993-04-27) * colonne 3, ligne 1 - ligne 10 * * colonne 4, ligne 26 - ligne 62 * * colonne 6, ligne 16 - ligne 27 * -----	17-31	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2017		Krattinger, B	
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 1663052 FA 834111

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 **14-06-2017**

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 2006239946 A1	26-10-2006	FR 2848428 A1	18-06-2004
		US 2006239946 A1	26-10-2006

WO 2016174041 A1	03-11-2016	FR 3035588 A1	04-11-2016
		WO 2016174041 A1	03-11-2016

US 2013167859 A1	04-07-2013	AUCUN	

US 4777114 A	11-10-1988	DE 3610958 A1	06-11-1986
		GB 2174997 A	19-11-1986
		JP H0743537 B2	15-05-1995
		JP S61230138 A	14-10-1986
		US 4777114 A	11-10-1988

US 2003022104 A1	30-01-2003	AUCUN	

US 5206113 A	27-04-1993	BR 9004301 A	03-09-1991
		CA 2024361 A1	01-03-1991
		DE 3928825 A1	07-03-1991
		EP 0415302 A2	06-03-1991
		JP H03149208 A	25-06-1991
		US 5206113 A	27-04-1993
