

Brevet N°	86430	GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
du	16 mai 1986	
Titre délivré :	16 DEC. 1987	



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société anonyme dite: L'OREAL S.A., 14, rue Royale, 75008 (1)
Paris, France, représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat-
avoué, demeurant à Luxembourg, 10A, boulevard de la Foire, (2)
agissant en sa qualité de mandataire

dépose(nt) ce seize mai 1986 quatre-vingt-six (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Utilisation d'alcool polyvinylique partiellement acétylé comme
agent de moussage dans les compositions sous forme d'aérosols"

2. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 16 mai 1986

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Monsieur Jean-François GROLLIER, 16bis, boulevard Monland, (5)
75004 Paris; Monsieur Claude DUBIEF, 9, rue Edmond Rostand
78150 Le Chesnay; Monsieur Jean MONDET, 34, rue Daniel Féry
93700 Drancy; tous en France

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) // déposée(s) en (7) //
le // (8)

au nom de // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

10A, boulevard de la Foire (10)

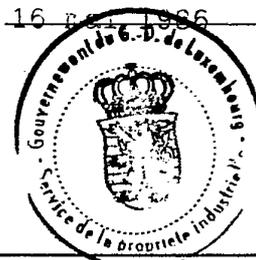
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

110/86 - GD/LF

C. 374 LU

Société Anonyme dite : L'OREAL

Utilisation d'alcool polyvinylique partiellement acétylé comme agent de moussage dans des compositions sous forme d'aérosols.

Invention de Jean François GROLLIER

Claude DUBIEF

Jean MONDET

Utilisation d'alcool polyvinylique partiellement acétylé comme agent de moussage dans des compositions sous forme d'aérosols.

La présente invention est relative à l'utilisation d'alcool polyvinylique partiellement acétylé dans des compositions destinées au traitement des cheveux ou de la peau, pressurisées en aérosols.

Les compositions cosmétiques pressurisées dans des dispositifs aérosols dans des conditions telles à former à la sortie une mousse, son bien connues et sont utilisées depuis quelques années dans le traitement des cheveux ou de la peau. Pour la facilité du langage, on appellera de telles compositions "mousses aérosols".

Ces mousses permettent d'obtenir sur les cheveux une bonne répartition des compositions cosmétiques et elles sont en outre d'utilisation aisée et plus économique au niveau des produits.

On utilise pour le traitement cosmétique des cheveux, des agents pouvant avoir des effets différents comme l'amélioration de la brillance, du toucher, du démêlage, de la tenue, l'apport d'un effet antigras, antipelliculaire, ou encore pour renforcer, déformer ou conditionner les cheveux. Le terme "traitement cosmétique" recouvre, sans être limitatif l'obtention d'un ou plusieurs de ces résultats.

On parle également souvent de "conditionnement" des cheveux qui recouvre l'obtention d'un bon démêlage, d'une bonne tenue, d'un toucher et d'un aspect esthétique pour des cheveux.

On appelle traitement cosmétique de la peau, un traitement consistant par exemple à adoucir, assouplir, raffermir ou conduisant à l'obtention d'un effet anti-gras ou hydratant.

L'objectif poursuivi par la demanderesse est de pouvoir présenter des compositions utilisées pour le traitement des cheveux ou de la peau sous forme de mousses aérosols.

Les agents moussants classiquement utilisés pour former des mousses de ce type tels que les agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques ou amphotères ont tendance souvent à modifier les propriétés des produits traitants avec lesquels ils sont mélangés ou à modifier l'aspect ou le toucher des cheveux. C'est ainsi que certains agents moussants sont incompatibles avec certains agents cos-

métiques et déstabilisent les compositions, entraînant une modification des propriétés cosmétiques des cheveux ou alors engendrent des mousses au toucher gras, peu souhaitable dans un traitement cosmétique. Par ailleurs, certains de ces agents présentent l'inconvénient de mousser trop longtemps, lorsqu'on peigne les cheveux humides, c'est plus particulièrement le cas lors d'un traitement non suivi d'un rinçage que l'on applique sur cheveux essorés après un shampooing.

La demanderesse a découvert maintenant un nouvel agent de moussage qui permet d'obtenir des mousses aérosols satisfaisant un ensemble de critères tels que fermeté, expansion, stabilité, onctuosité, toucher non gras, particulièrement intéressants dans les traitements cosmétiques. Cet agent moussant est essentiellement neutre vis-à-vis des composants de la composition en ce qui concerne leurs propriétés cosmétiques, et il est par ailleurs compatible avec des agents traitants.

La demanderesse a trouvé par ailleurs que l'utilisation de cet agent de moussage, en association avec des produits permettant déjà d'obtenir des mousses aérosols tels que par exemple des polymères, conduit de façon surprenante à l'obtention d'une mousse plus onctueuse, plus expansée, plus ferme et au toucher moins gras.

Cet agent de moussage est constitué par de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé.

L'alcool polyvinylique encore appelé PVA est un polymère hydro-soluble non ionique, polyhydroxylé, connu depuis longtemps et il est produit par hydrolyse (alcoolyse alcaline de polyacétate de vinyle). On considère qu'un alcool polyvinylique issu de polyacétate de vinyle est totalement hydrolysé lorsque le taux d'hydrolyse est égal ou supérieur à 98% en mole.

Pour la facilité du langage on appelle dans la description et les revendications "alcool polyvinylique partiellement acétylé", un alcool polyvinylique provenant de polyacétate de vinyle hydrolysé dont le taux d'hydrolyse est égal ou inférieur à 97% et comportant de ce fait des groupements acétyle.

Le taux d'hydrolyse des alcools polyvinyliques partiellement acétylés est généralement compris entre 60 et 97% en mole.

Les propriétés de moussage à partir d'un conditionnement en aérosol de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé sont particulièrement surprenantes lorsqu'on sait que des polymères non ioniques, généralement utilisés, même dans des compositions aérosols, n'ont pratiquement pas de propriétés de moussage et que l'alcool polyvinylique provenant de polyacétate de vinyle totalement hydrolysé (taux d'hydrolyse supérieur à 97%) ne permet pas de former une mousse aérosol.

Les alcools polyvinyliques non acétylés ont déjà été utilisés en cosmétique, notamment comme agents gélifiants pour l'obtention de gels capillaires. Par ailleurs, on a également préconisé l'utilisation d'alcool polyvinylique partiellement acétylé en cosmétique, en particulier dans des compositions à base de gélatine dans le but d'obtenir un film transparent permettant d'améliorer l'aspect et le toucher des cheveux gras.

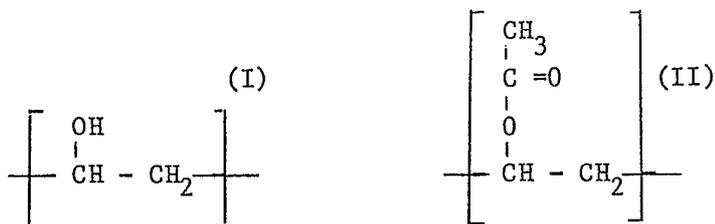
L'invention a donc pour objet l'utilisation de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé comme agent de moussage unique ou complémentaire dans des compositions cosmétiques en aérosols.

Un autre objet de l'invention est constitué par des compositions cosmétiques pressurisées dans un dispositif aérosol contenant au moins de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé en vue de former une mousse après expansion à l'air.

L'objet de l'invention est également constitué par le procédé de traitement des cheveux mettant en oeuvre une mousse contenant au moins à titre d'agent de moussage unique ou complémentaire de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

L'alcool polyvinylique partiellement acétylé utilisé comme agent de moussage unique ou complémentaire dans des compositions de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux sous forme de mousse aérosol, est caractérisé par le fait qu'il comporte au moins des unités de formules (I) et (II) :



dans laquelle les unités de formule (II) sont présentes dans des proportions supérieures ou égales à 3% en mole par rapport à l'ensemble des unités du polymère, et de préférence dans des proportions inférieures ou égales à 40%. Ce polymère résulte de l'hydrolyse partielle de polyacétate de vinyle et dont le taux d'hydrolyse est inférieur ou égal à 97% et a une viscosité à 4% dans l'eau à 20°C comprise entre 0,005 et 0,065 Pa.s (DIN 53 015).

Le polymère défini ci-dessus doit donner par ailleurs une mousse ayant une masse volumique après expansion à l'air à partir d'un dispositif aérosol, inférieure ou égale à 0,3 g/cm³ à 20°C.

La masse volumique de la mousse définie ci-dessus est mesurée suivant la méthode décrite ci-après :

on conditionne une solution aqueuse à 1% d'alcool polyvinylique partiellement acétylé dans un boîtier aérosol constitué par un boîtier aluminium monobloc de col ogive (45 x 128) avec une valve Précision P 73 sans tube plongeur ayant un poussoir diffuseur axial pour coupelle conique (021550). Le boîtier aérosol est rempli à raison de 90 g de solution à 1% d'alcool polyvinylique partiellement acétylé et 10 g de gaz propulseur Fréon F 114/F 12 (43/57) vendu par la Société DUPONT DE NEMOURS. La manipulation est effectuée 24 heures après la pressurisation des aérosols en salle conditionnée à 20°C ± 1°C, le matériel et l'échantillon étant à la même température. Un godet cylindrique est pesé à vide (soit P l son poids), puis directement rempli de la mousse produite par l'aérosol. Chaque boîtier aérosol est bien agité avant l'emploi de façon à émulsionner le gaz propulseur.

Pour une répartition uniforme de la mousse dans le godet, les aérosols sont utilisés tête en bas dans un mouvement tournant et régulier.

Dès la fin de l'expansion de la mousse, on arase immédiatement et rapidement à l'aide d'une spatule large et on pèse à nouveau le godet, (soit P 2 son poids).

On détermine la masse volumique de la mousse selon la formule suivante :

$$\text{masse volumique à } 20^{\circ}\text{C} = \frac{P\ 2 - P\ 1}{V}$$

(V est le volume du godet). On effectue trois déterminations pour chaque polymère, la valeur retenue étant la valeur moyenne de ces déterminations (en g/cm³).

Parmi les alcools polyvinyliques partiellement acétylés, utilisables conformément à l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus, par exemple sous la dénomination "RHODOVIOL" par la Société RHONE POULENC, "POLYVIOL" par la Société WACKER, "POVAL" par la Société KURARAY, "MOWIOL" par la Société HOECHST, "AIRVOL" par la Société AIR PRODUCT.

Conformément à l'invention, on utilise de préférence des alcools polyvinyliques provenant de polyacétate de vinyle partiellement hydrolysé et ayant un taux d'hydrolyse compris entre 80 et 90% c'est-à-dire comportant 10 à 20% en mole par rapport aux unités du polymère des unités de formule II et présentant une viscosité élevée. Parmi ces alcools polyvinyliques partiellement acétylés préférés, on peut citer le produit vendu sous la dénomination MOWIOL 4088 par la Société HOECHST qui a un degré d'hydrolyse de 87,7% \pm 1 et une viscosité à 4% dans l'eau suivant la norme DIN 53015 de 0,040 Pa.s; le produit commercialisé sous la dénomination "RHODOVIOL 25 140" par la Société RHONE POULENC qui a un degré d'hydrolyse de 89% et une viscosité à 4% dans l'eau de 0,025 Pa.s; le produit commercialisé sous la dénomination "MOWIOL 4-98" par la Société HOECHST éthérifié par 2,24 moles % en moles de bromooctane, et dont le taux d'hydrolyse est de l'ordre de 96%.

L'alcool polyvinylique partiellement acétylé, utilisé conformément à l'invention, est mis en oeuvre dans des proportions comprises entre 0,05 et 8% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,2 et 3%.

La composition conforme à l'invention est destinée à être utilisée pour le traitement des cheveux ou de la peau sous forme d'une mousse, à partir d'un dispositif aérosol dans lequel elle est conditionnée sous pression, cette composition comprend au moins un alcool polyvinylique partiellement acétylé répondant à la définition ci-dessus dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, contenant un ou plusieurs produits destinés au traitement cosmétique des cheveux et/ou de la peau.

Le milieu cosmétique aqueux peut contenir en plus de l'eau, tout solvant cosmétiquement acceptable choisi en particulier parmi les monoalcools tels que les alcanols ayant 1 à 8 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique, les polyalcools tels que les alkylèneglycols, comme l'éthylèneglycol, les éthers de glycol tels que les mono-, di- et triéthylèneglycol alcoyléther comme par exemple l'éthylèneglycolmonométhyléther, l'éthylèneglycolmonoéthyléther, le diéthylèneglycolmonoéthyléther utilisés seuls ou en mélanges. Ces solvants, lorsqu'ils sont présents, sont utilisés dans des proportions inférieures ou égales à 50% en poids et de préférence 30% par rapport au poids total de la composition et dans des quantités telles à permettre l'obtention avec l'alcool polyvinylique partiellement acétylé défini ci-dessus, d'une mousse ayant une masse volumique inférieure ou égale à $0,3 \text{ g/cm}^3$ à 20°C dans ce milieu cosmétiquement acceptable. La mesure est effectuée dans le même dispositif et dans les mêmes conditions que celles définies ci-dessus pour le choix de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé, en remplaçant l'eau par le milieu cosmétique aqueux retenu.

Les agents destinés au traitement cosmétique des cheveux peuvent être des agents moussants ou ne moussant pas lorsqu'ils sont utilisés isolément dans le milieu cosmétique ne contenant pas l'alcool polyvinylique partiellement acétylé.

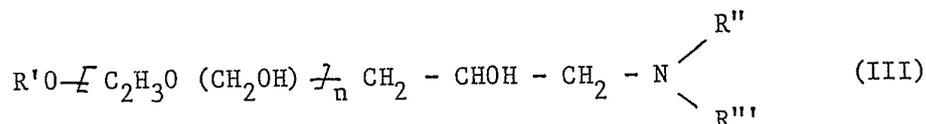
On considère qu'un agent cosmétique ne mousse pas lorsqu'il ne forme pas de mousse ou lorsque la masse volumique de la mousse aérosol est supérieure à $0,3 \text{ g/cm}^3$ à 20°C selon le test décrit ci-dessus pour l'alcool polyvinylique partiellement acétylé.

Ces agents traitants peuvent être de nature cationique, anionique, non ionique ou amphotère.

On entend par agents cationiques traitants des composés moléculaires ou des polymères comprenant un ou plusieurs groupements amines primaire, secondaire, tertiaire ou ammonium quaternaire dans leurs molécules. De tels agents présentent généralement une grande affinité pour la kératine des cheveux, et plus particulièrement lorsque cette kératine a été dégradée par des traitements chimiques, physiques ou par des agents atmosphériques.

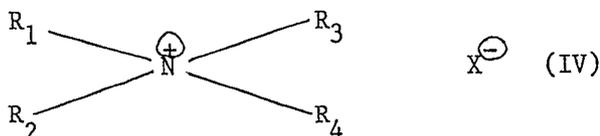
Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement :

(I) les agents tensio-actifs cationiques tels que des sels d'amines grasses comme les acétates d'alcoylamines, des sels d'ammonium quaternaires tels que des chlorures ou des bromures d'alcoyldiméthylbenzylammonium, d'alcoyltriméthylammonium, d'alcoyldiméthylhydroxyéthylammonium, de diméthyl-distéarylammonium, de diméthyl-dilaurylammonium, le chlorure d'acétyldiméthyl-dodécylammonium, des méthosulfates d'alcoylamidoéthyltriméthylammonium, les lactates de N,N-diméthylamino ou N,N-diéthylaminopolyoxyéthylcarboxylate oxyéthyléné par exemple avec 4 moles d'oxyde d'éthylène, des sels d'alcoylpyridinium tels que le chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-carbamoylméthylpyridinium, le chlorure de N-lauryl, colaminoformyl-méthyl pyridinium, les dérivés d'imidazoline tels que les alcoyl-imidazolines. Les oxydes d'amines, les oxydes d'alcoyldiméthylamines, et les oxydes d'alcoylaminoéthyl-diméthylamines. Les dérivés cationiques répondant à la formule :

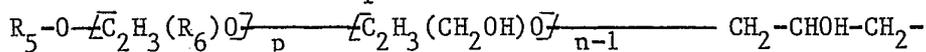


dans laquelle R' désigne un radical alcoyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, un radical alcoylaryle à chaîne alcoyle linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, R'' et R''' désignent des radicaux hydroxyalcoyle inférieurs ou des radicaux alcoylènes réunis entre eux pour former un hétérocycle, n est un nombre compris entre 0,5 et 10.

D'autres agents de surface cationiques utilisables sont les composés dispersibles dans l'eau de formule (IV) :



dans laquelle : a) lorsque R_1 désigne le groupement de formule :



dans laquelle R_5 désigne un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, R_6 est un radical alcoyle, un radical alcoxy-méthyle linéaire ou ramifié, un radical alcényloxy linéaire, - p désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 2,5, - n désigne un nombre entier ou décimal de 2 à 20, R_2 désigne un radical alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un radical alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou bien forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons.

X^{\ominus} désigne un anion et de préférence un anion méthylsulfate, méthanesulfonate, p-toluène sulfonate, bromure, chlorure ou iodure.

b) Lorsque R_2 et R_3 désignent un radical méthyle;

R_1 et R_4 ont les significations suivantes :

(i) R_1 et R_4 désignent un radical aliphatique linéaire.

(ii) ou bien R_1 désigne un radical aliphatique linéaire saturé et R_4 désigne un radical méthyle ou benzyle.

(iii) ou bien R_1 désigne un radical alkylamidopropyle (alkyle en $\text{C}_{14}-\text{C}_{22}$) et R_4 désigne un groupe alkylacétate (alkyle en $\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$).

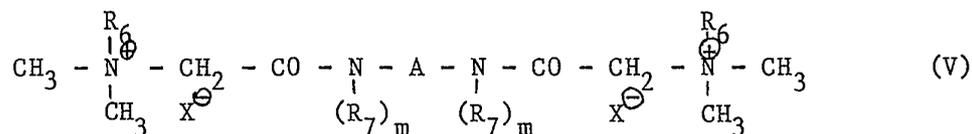
X^{\ominus} désigne un anion tel qu'un halogénure ou CH_3SO_4^- .

c) Lorsque R_1 désigne un groupe alkylamidoéthyle et/ou alcénylamidoéthyle dans lesquels le radical alkyle et/ou alcényle contenant de 14 à 22 atomes de carbone dérive des acides gras de suif et R_2 et R_3 forment avec l'azote un hétérocycle substitué du type 4,5-dihydroimidazole,

R_4 désigne un alkyle en C_1-C_4

X^{\ominus} désigne un anion CH_3SO_4^- .

Les dérivés d'ammonium bis-quaternaire à deux chaînes lipophiles, de formule (V) :

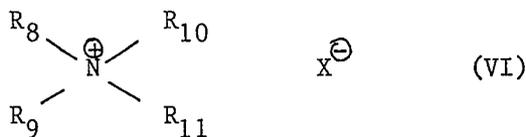


dans laquelle R_6 désigne un groupement aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 8 à 22 atomes de carbone ou le mélange de ces groupements ou un mélange de chaînes lipophiles dérivant de produits naturels ayant de 8 à 30 atomes de carbone; A désigne un groupement $(\text{CH}_2)_n$ dans lequel n désigne un nombre entier de 1 à 18 et R_7 désigne H, et $m = 1$; A peut également former avec les atomes d'azote auxquels il est relié un groupement hétérocyclique auquel cas $m = 0$, X^{\ominus} désigne un anion dérivant d'un acide minéral ou organique.

Ces composés sont décrits dans le brevet français de la demande n° 2 464 710.

Parmi les agents tensio-actifs cationiques plus particulièrement préférés on peut citer

(1) les composés de formule :

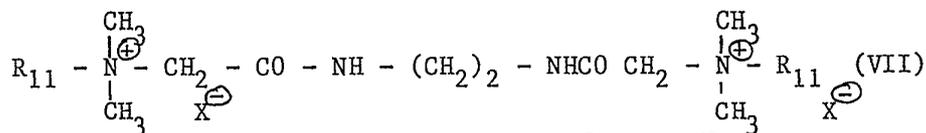


dans laquelle R_8 et R_{11} désignent chacun un mélange de radicaux alcényle et/ou alcoyle dérivés des acides gras du suif ayant 14 à 22 atomes de carbone et R_9 et R_{10} désignent le radical méthyle, X^{\ominus} désigne l'ion Cl^{\ominus}

ou bien R_8 désigne un radical alkyle en C_{18} , R_{11} désigne un radical benzyle, R_9 et R_{10} désignent le radical méthyle et X^{\ominus} désigne Cl^{\ominus} .

(2) les dérivés de bis-ammonium quaternaire portant un groupement ester tels que le produit vendu sous la dénomination "AMONYL DM" par la Société SEPPIC

(3) le dérivé d'ammonium bis-quaternaire répondant à la formule :

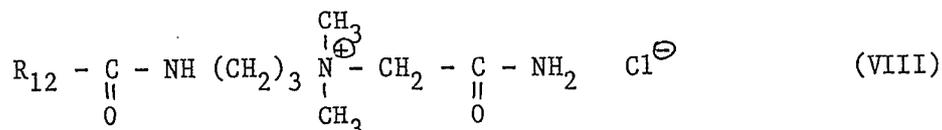


dans laquelle R_{11} est une chaîne suif et X^{\ominus} est Cl^{\ominus}

(4) le chlorure d'alkyle (suif) triméthylammonium vendu en solution dans l'alcool isopropylique sous la dénomination "ARQUAD T 50" par la Société ARMAK;

(5) le bromure de tétradécyltriméthylammonium;

(6) le chlorure de cocoylamidopropyl diméthylacétamido ammonium répondant à la formule :



où le radical R_{12} est une chaîne coprah

(7) l'éthylsulfate d'acylamidopropyl diméthyléthylammonium dans lequel le groupement acyle dérive des acides gras de lanoline vendu sous la dénomination "LANOQUAT 50" et référencé sous le nom de QUATERNIUM 33 dans le dictionnaire CTFA;

(8) le chlorure de γ -gluconamidopropyldiméthyl hydroxyéthylammonium vendu sous la dénomination de "CERAPHYL 60" par la Société VAN DYK et référencé sous le nom de QUATERNIUM 22 dans le dictionnaire CTFA;

(9) le chlorure de triméthyldocosyl ammonium.

(II) Les polymères cationiques qui sont choisis parmi les polymères comportant des groupements amines primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5 000 000 et de préférence entre 1000 et 3 000 000.

Parmi ces polymères on peut citer plus particulièrement les protéines quaternisées, les polysiloxanes quaternisés et les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire. Ces polymères sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,25 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

A. Les protéines quaternisées sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement et portant en bout de chaîne ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaires. Parmi ces protéines on peut citer notamment :

- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "QUAT-PRO E" par la société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate";

- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium ou de diméthylstéarylammonium vendus sous la dénomination de "QUAT-PRO S" par la société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen";

- les hydrolysats de protéines animales portant des groupements diméthylbenzylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "CROTEIN BTA" par la société CRODA et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein";

- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaires comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :

- le CROQUAT L dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2500 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en C_{12} ;

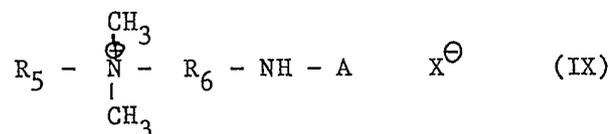
- le CROQUAT M dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2500 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en $C_{10}-C_{18}$;

- le CROQUAT S dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2700 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en C_{18} ;

- la CROTEIN Q dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen de l'ordre de 12 000 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces différents produits sont vendus par la société CRODA.

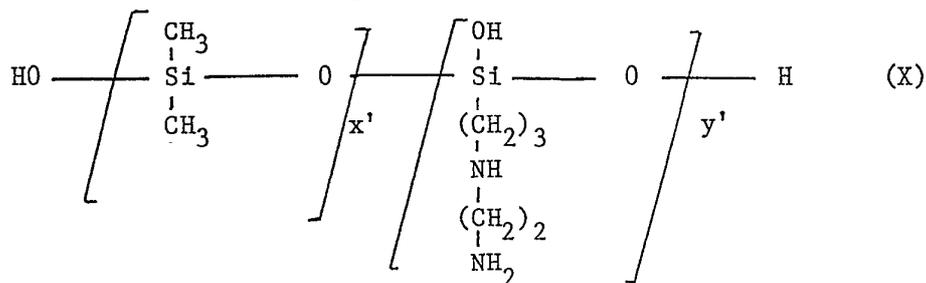
D'autres protéines quaternisées sont celles répondant à la formule :



dans laquelle A désigne un reste de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène, R_5 désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone, R_6 représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone, X^\ominus représente un anion dérivé d'un acide organique ou minéral ces protéines ont un poids moléculaire compris entre 1500 et 10 000 de préférence 2000 et 5000. Les produits préférés sont ceux vendus sous la dénomination "LEXEIN QX 3000" par la Société INOLEX appelée dans le dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagen Hydrolysate".

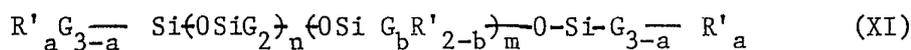
B. Une autre famille de polymères cationiques est constituée par les polymères cationiques siliconés. Parmi ces polymères on peut citer

(a) les polysiloxanes quaternisés dénommés dans le dictionnaire CTFA "Amodiméthicone" et répondant à la formule :



dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire qui est compris généralement entre 5000 et 10 000;

(b) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



dans laquelle

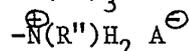
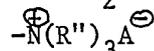
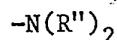
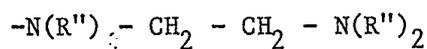
G est un atome d'hydrogène, ou le groupement phényle, OH, un groupement alkyle en C_1 - C_8 et de préférence méthyle,

a désigne 0 ou un nombre entier de 1 à 3 et de préférence 0,

b désigne 0 ou 1 et de préférence 1,

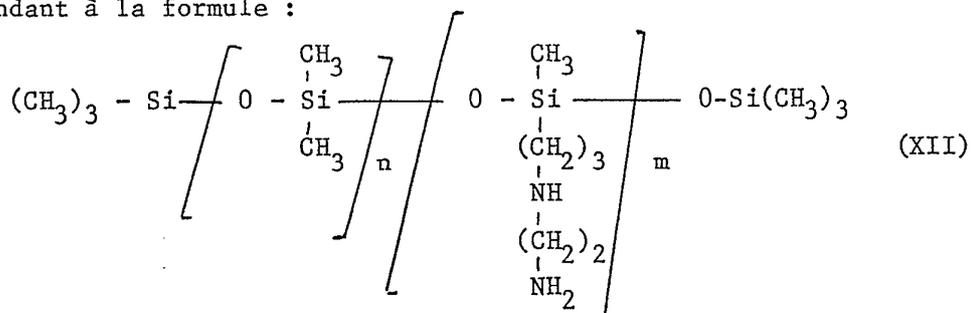
la somme (n + m) est un nombre entier de 1 à 2000 et de préférence de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et de préférence de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre entier de 1 à 2000 et de préférence de 1 à 10;

R' est un radical monovalent de formule $C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est choisi parmi les groupements :



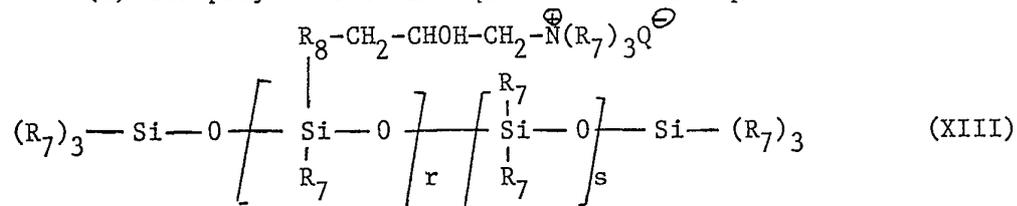
$-N(R'')CH_2 - CH_2 - N^{\oplus}(R'')H_2 A^{\ominus}$ dans lesquelles R'' peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, un radical hydrocarboné saturé monovalent et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A^{\ominus} représente un ion halogénure tel que chlorure, bromure, iodure ou fluorure.

Un produit particulièrement intéressant entrant dans cette définition est le polymère dénommé "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule :



dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus (formule X). De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet EP-A-95 238;

(c) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



dans laquelle

R_7 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone et en particulier un radical alkyle ou alcényle et de préférence méthyle;

R_8 désigne un radical hydrocarboné divalent, de préférence un radical alkylène en C_1-C_{18} ou un radical alkylénoxy divalent en C_1-C_{18} et de préférence en C_1-C_8 ;

Q^\ominus est ion halogénure, de préférence chlorure;

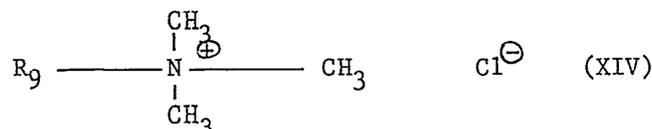
r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et de préférence de 2 à 8;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et de préférence de 20 à 50.

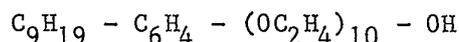
De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US-A-4 185 087.

Un polymère particulièrement préféré entrant dans cette classe est le polymère vendu par la Société UNION CARBIDE sous la dénomination "UCAR SILICONE ALE 56" qui se caractérise par un point éclair selon la norme ASTM-93 de $60^\circ C$, une viscosité à la concentration de 35% de matière active et à $25^\circ C$ de 0,011 Pa.s et par un indice de basicité totale de 0,24 meq/g.

Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface non ioniques éventuellement des agents de surface cationiques. On peut utiliser par exemple dans les compositions conformément à l'invention le produit commercial vendu sous la dénomination "EMULSION CATIONIQUE DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend l'amodiméthicone de formule (X), un agent de surface cationique répondant à la formule :



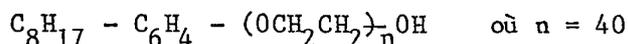
dans laquelle R_9 désigne un mélange de radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone dérivés des acides gras du suif, et un agent de surface non ionique de formule :



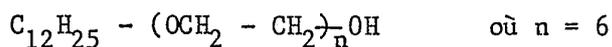
connu sous la dénomination "NONOXYNOL 10".

Une autre composition utilisable dans cette forme de réalisation de l'invention est la composition contenant le produit vendu sous la dénomination "DOW CORNING Q2 7224" par la Société DOW CORNING compor-

tant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (XII), un agent de surface non ionique de formule :



dénoté encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :



encore dénoté isolaureth-6 et du glycol.

C. Les polymères du type polyamine polyaminoamide ou polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention sont décrits en particulier dans les brevets français de la demanderesse n° 82 07 996 ou 84 04 475.

Parmi ces polymères on peut citer :

(1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la Société GAF CORPORATION comme par exemple "GAFQUAT 734 ou 755" ou bien les produits dénotés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans le brevet français 2 077 143 et 2 393 573.

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

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés par un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et décrits plus en détail dans le brevet américain 4 131 576 tels que les hydroxyalkyl celluloses comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl cellulose greffées par un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, méthacrylamidopropyl triméthylammonium, diméthylallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous les dénominations "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société NATIONAL STARCH.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets américains 3 589 578 et 4 031 307 et plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination "JAGUAR C. 13 S" vendu par la Société MEYHALL.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont décrits dans les brevets français 2 162 025 et 2 280 361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Ces polyaminoamides pouvant être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un anhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alcoyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide.

Ces polyaminopolyamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets français 2 252 840 et 2 368 508.

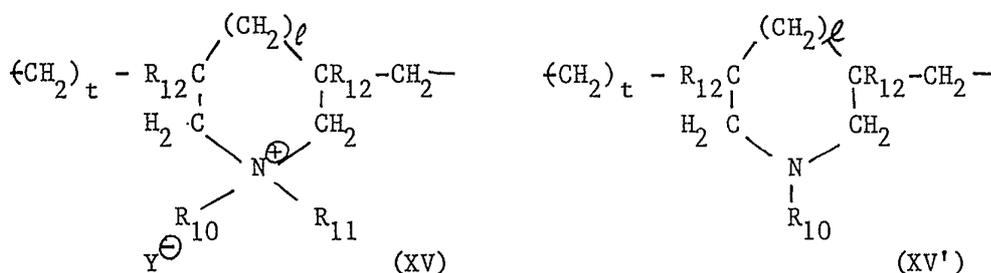
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont décrits dans le brevet français 1 583 363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylamino hydroxy-propyl/diéthylène-triamine vendus sous les dénominations "CARTARETINE F, F₄ ou F₈" par la Société SANDOZ.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets américains 3 227 615 et 2 961 347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "HERCOSETT 57" par la Société HERCULES INCORPORATED ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "DELSETTE 101" par la Société HERCULES dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxy-propyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20 000 à 3 000 000 tels que des homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (XV) ou (XV')

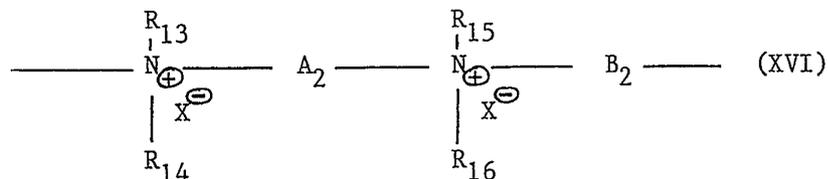


ℓ et t sont égaux à 0 ou 1, et la somme $\ell + t = 1$, R_{12} désigne hydrogène ou méthyle, R_{10} et R_{11} désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de

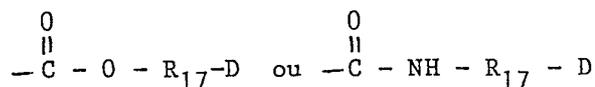
préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R_{10} et R_{11} peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formules (XV) ou (XV') et des unités dérivés d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y^{\ominus} est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Parmi les polymères définis ci-dessus on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100 000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet français 2 080 759 et son certificat d'addition n° 2 190 406.

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



dans laquelle R_{13} et R_{14} , R_{15} et R_{16} étant identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxy-alkylaliphatiques inférieurs, ou bien R_{13} et R_{14} et R_{15} et R_{16} ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou

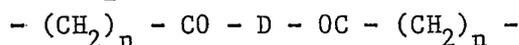


où R_{17} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire.

A_2 et B_2 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester et

X^\ominus désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

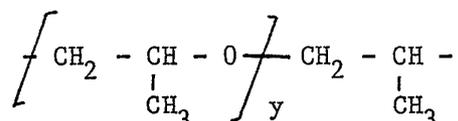
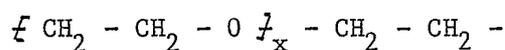
A_2 et R_{13} et R_{15} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; en outre si A_2 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_2 peut également désigner un groupement :



dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule $:-O - Z - O -$

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



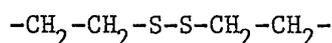
où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

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

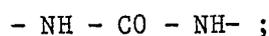
c) un reste de diamine bis-primaire de formule :



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou bien le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule :

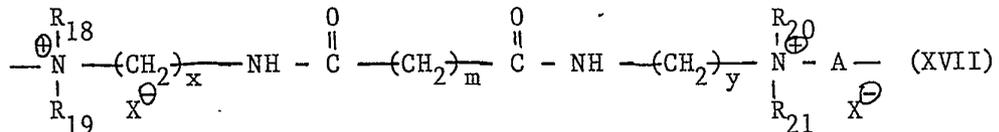


X^\ominus est un anion tel que chlorure ou bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1000 et 100 000.

Des polymères de ce type sont décrits en particulier dans les brevets français 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434, et 2 413 907 et les brevets US-A- 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 et 4 027 020.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule :

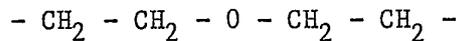


dans laquelle R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ où p est égal à 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène, x et y , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6;

m est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

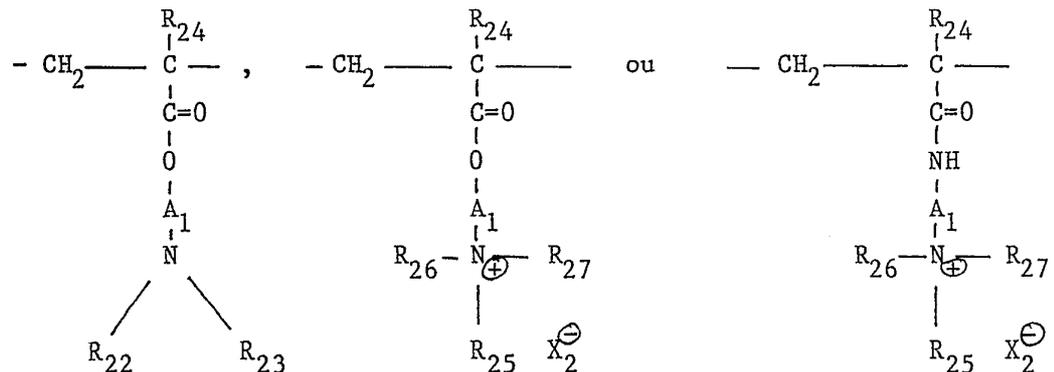
X désigne un atome d'halogène,

A désigne un radical d'un dihalogénure et représente de préférence



De tels composés sont décrits plus en détail dans la demande EP-A-122 324.

(12) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acrylique ou méthacrylique et comportant les motifs :



dans lesquels R_{24} désigne H ou CH_3 ,
 A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,
 R_{25} , R_{26} , R_{27} identiques ou différents représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,
 R_{22} et R_{23} représentent hydrogène ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 X_2^- désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des : acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitués à l'azote par des alcoyles inférieurs, des acides acrylique ou méthacrylique ou leurs esters, la vinylpyrrolidone, des esters vinyliques.

Parmi ces composés, on peut citer le copolymère d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle et vendu sous la dénomination "HERCOFLOC" par la Société HERCULES, le copolymère d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium - décrit dans la demande de brevet EP-A-80976 - et vendu sous la dénomination "BINA QAT P100" par la Société CIBA GEIGY, ou encore le poly(chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium) vendu sous la dénomination "POLYMAPTAC" par la Société TEXACO CHEMICALS.

(13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations LUVIQUAT FC 905, FC 550 et FC 370 par la Société B.A.S.F.

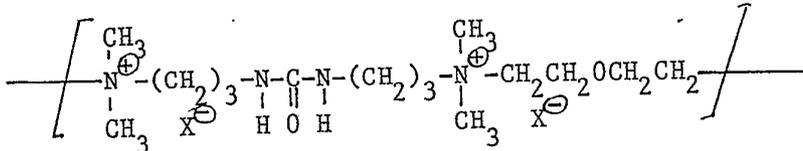
(14) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHYLENE GLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

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

- les polymères d'éthers de cellulose quaternaires tels que ceux vendus sous les dénominations "JR" comme par exemple JR 125, JR 400, JR 30 M et LR tels que LR 400 et LR 30 par la Société UNION CARBIDE CORPORATION;

- les dérivés de cellulose cationiques tels que les produits vendus sous les dénominations "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société National Starch;

- les polymères d'ammonium quaternaires du type décrit dans le brevet US 4 157 388 et plus particulièrement le polymère comportant des motifs de formule :



X^- est un ion halogénure, vendu sous la dénomination de "MIRAPOL A 15" par la Société MIRANOL;

- les poly (chlorure de diméthyl butényl ammonium)- α, ω -bis-(chlorure de triéthanolammonium) vendu sous la dénomination de "ONAMER M" par la Société ONYX INTERNATIONAL.

Pour plus de précision les différents polymères cationiques sont décrits également dans les brevets français 2 383 660 et 2 542 997.

Les agents traitants peuvent également être de nature anioniques et plus particulièrement des polymères anioniques utilisés seuls ou en association avec les agents traitants cationiques définis ci-dessus. Une forme de réalisation particulièrement préférée consiste à utiliser comme association des polymères cationiques et des polymères anioniques comme décrit dans les brevets français 2 542 997, 2 544 000, 2 521 427, 2 383 660.

Les polymères anioniques comportent des unités acides carboxyliques, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre 500 et 5 000 000 et de préférence entre 1000 et 3 millions.

Parmi ces polymères on peut plus particulièrement citer :

- les sels alcalins d'acides polyhydroxy carboxyliques tels que les produits vendus sous la dénomination "HYDAGEN F" par la Société HENKEL,

- les homopolymères d'acides acrylique ou méthacrylique de préférence non réticulés ou leurs sels tels que par exemple les produits vendus sous les dénominations "VERSICOL E ou K" par la Société ALLIED COLLOID ou le produit vendu sous la dénomination DARVAN N° 7 par la Société VAN DER BILT,

- les copolymères acide méthacrylique/méthacrylate d'alkyle en C_1-C_4

- les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique et d'esters vinyliques, d'éthers vinyliques, d'halogénures vinyliques, de dérivés phényl vinyliques, d'acide acrylique ou d'acrylates, ces copolymères étant éventuellement partiellement ou totalement estérifiés et décrits plus particulièrement dans les brevets US 2 047 398, 2 723 248, 2 102 213, le brevet britannique 839 805. Parmi ces copolymères on peut plus particulièrement citer les produits vendus sous les dénominations "GANTREZ" "AN ou ES" par la Société GENERAL ANILINE ou EMA 1325 par la Société MONSANTO.

D'autres polymères appartenant à cette classe sont des copolymères d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique et éventuellement d'acrylamide, de méthacrylamide, d'une alpha oléfine, des acides acrylique ou méthacrylique ou leurs esters ou de vinylpyrrolidone; les fonctions anhydrides étant monoestérifiées ou monoamidifiées comme décrit dans les demandes de brevets français publiées 76 13 929, 76 20 917.

- Les terpolymères constitués de 10 à 91% en poids d'acétate de vinyle, de 3 à 20% en poids d'un acide carboxylique insaturé choisi de préférence parmi l'acide crotonique, l'acide allyloxy acétique, l'acide allyloxy propionique et l'acide vinyl acétique et de 4 à 60% en poids d'au moins un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique alpha-cyclique. Parmi ces polymères on peut citer de préférence le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/t-butylbenzoate de vinyle (65/10/25) tel que décrit dans le brevet français n° 2 439 798.

- Les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique greffés sur le polyéthylèneglycol, tel que le produit vendu par la Société HOECHST sous la dénomination "ARISTOFLEX A.

- Les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/vinylnéo-décanoate tels que le produit vendu sous la dénomination "RESYN 28-29-30" par la Société NATIONAL STARCH.

- Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates tels que le produit vendu sous la dénomination "CYANAMER A 370" par la Société AMERICAN CYANAMID.

Les polymères comportant des motifs sulfoniques sont plus particulièrement choisis parmi les sels de sodium de l'acide polystyrène sulfonique tels que les produits vendus sous les dénominations "FLEXAN 500" et "FLEXAN 130" ayant respectivement un poids moléculaire d'environ 500 000 et 800 000, par la Société NATIONAL STARCH.

- Les sels de polyacrylamido sulfoniques tels que l'acide polyacrylamido méthyl-propane sulfonique comme le produit vendu sous la dénomination "COSMEDIA POLYMER HSP 1180" par la Société HENKEL.

- Les sels d'un polymère contenant des motifs acides alkyl naphthalène sulfoniques comme le produit vendu sous la dénomination "DARVAN N° 1" par la Société VAN DER BILT.

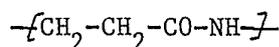
- Les lignosulfonates de calcium ou de sodium comme les produits vendus sous la dénomination "MARASPERSE C 21" par la Société AMERICAN CAN CO et ceux en C₁₀-C₁₄ vendus par la Société AVEBENE.

- Les polyvinyl sulfonates de sodium ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 100 000.

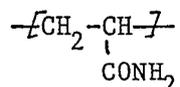
Des agents traitants non ioniques peuvent être constitués par des polymères non ioniques ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 000 pouvant être utilisés seuls ou en mélange avec des polymères anioniques, et/ou cationiques mentionnés ci-dessus.

Parmi ces polymères non ioniques on peut citer

- la polyvinylpyrrolidone,
- les copolymères de vinylpyrrolidone/acétate de vinyle,
- les polyacrylamides,
- les polyéthylèneglycols,
- les polyamides hydrosolubles comportant de 50 à 100% de motifs de formule :



et de 0 à 50% de motifs de formule



décrit plus particulièrement dans le brevet US-A 4 082 730 et dans le brevet français 2 508 795 et de préférence les poly -alanines.

Les polymères amphotères peuvent être utilisés également comme agents traitants seuls ou en association avec les dérivés cationiques ou les polymères mentionnés ci-dessus. Ces polymères ont un poids moléculaire de 500 à 3 000 000 et sont choisis en particulier parmi les polymères comportant des motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant 1 ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, A et/ou B peuvent désigner également des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxy bétaïne ou de sulfobétaïne.

A et B peuvent également désigner des chaînes polymères cationiques comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire dans lesquelles l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné; ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α, β dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Des polymères amphotères particulièrement préférés sont choisis parmi

- les polymères résultant de la réaction d'un polyaminoamide obtenu par polycondensation d'acide adipique et de diéthylènetriamine en quantité équimoléculaire et réticulé avec l'épichlorhydrine à raison de 11 moles de réticulant pour 100 groupements amine secondaire du polyaminoamide, alcoylé avec la propanesultone dans des proportions de 50% ou bien avec le chloracétate de soude;

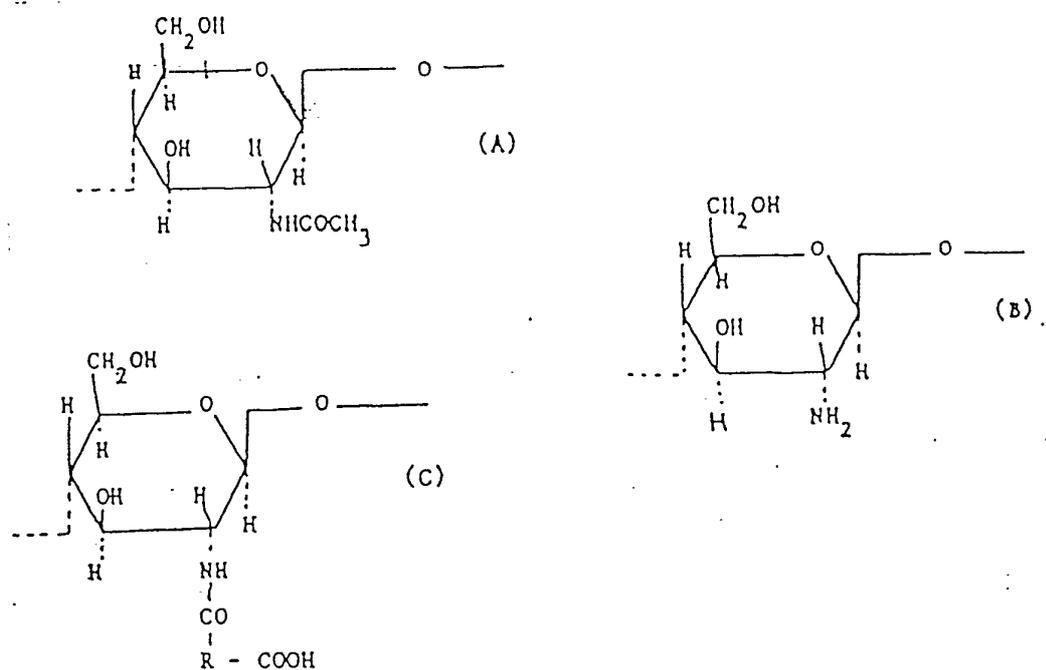
- le polymère obtenu par polycondensation de l'épichlorhydrine et de la pipérazine en présence de soude et bétaïnisé;

- le copolymère d'octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthylméthacrylate vendu sous la dénomination Amphomer par la Société NATIONAL STARCH ;

- le copolymère méthacrylate de méthyle/méthacrylate de carboxyméthyl diméthylammonioéthyle;

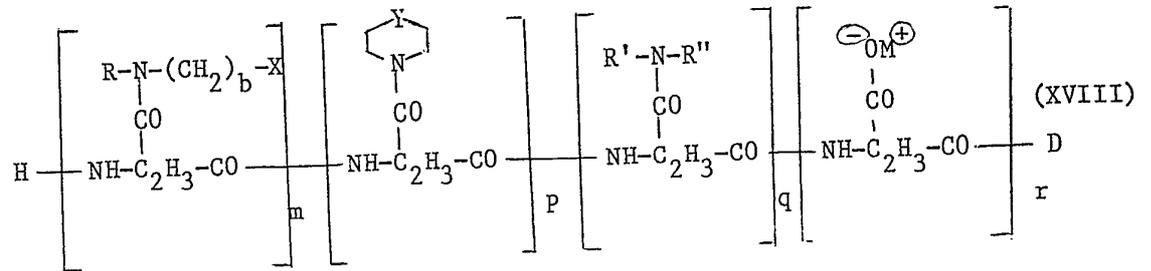
- le copolymère de méthacrylate d'alkyle (C_1-C_{18})/méthacrylate de carboxyméthyl diméthylammonioéthyle ayant un poids moléculaire de 70 000 à 90 000 tel que le produit vendu sous la dénomination "AMPHOSET" par la Société MITSUBICHI PETROCHEMICAL Co. LTD. ou sous le nom de "AMERSETTE" par la Société AMERCHOL.

Les polymères dérivés du chitosane décrits en particulier dans le brevet français 2 137 684 et comportant des motifs répondant aux formules :



Le polymère comporte de préférence 0 à 20% de motif A, 40 à 50% de motif B et 40 à 50% de motif C dans lequel R désigne un radical alkylène et de préférence $-CH_2-CH_2-$.

Les dérivés d'acide polyaspartique répondant à la formule :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, b est un nombre entier variant de 2 à 6, X représente un groupement -NR_I (R_{II}) ou un groupement $\text{-N}^{\oplus}\text{R}_I$ (R_{II}) (R_{III}) Z^{\ominus} où R_I , R_{II} , R_{III} identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupement alcényle ayant 2 à 18 atomes de carbone ou R_I et R_{II} représentent avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à six chaînons pouvant contenir un autre hétéroatome et Z^{\ominus} représente un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, Y représente un atome d'oxygène, un groupement méthylène, un groupement NR''' ou un groupement $\text{N}^{\oplus}(\text{R}''')$ (R'''') Z_1^{\ominus} où R''' et R'''' identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupement alcényle ayant 2 à 18 atomes de carbone et Z_1^{\ominus} représente un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, R' représentant un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyalkyl inférieur, un groupement hydroxyalkyloxyalkyle inférieur, un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe alcényle ayant 2 à 18 atomes de carbone, R'' représente un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyalkyle inférieur ou un groupement alkyle inférieur, M représente un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un demi-atome de métal alcalino terreux ou bien M^{\oplus} représente un ion ammonium,

D représente un groupement $\text{-N}^{\oplus}(\text{R})\text{-(CH}_2\text{)}_b$ X, $\text{-N} \begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$ Y, $\text{-N}^{\oplus}(\text{R}')\text{-R}''$ ou $\text{-O}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$

m et p, q et r représentant des nombres entiers y compris 0 tels que la somme $m+p+q+r$ varie de 15 à 500, m et p ne pouvant être nuls simultanément a) que lorsque q est différent de 0 et R' représente un groupement hydroxyalkyle et b) lorsque q est égal à 0.

Les composés sont décrits dans le brevet français 2 403 076.

Les compositions particulièrement préférées conformes à l'invention et contenant l'alcool polyvinylique partiellement acétylé à titre d'agent de moussage sont des compositions comprenant :

1) l'association d'un agent de surface cationique dispersible dans l'eau, d'une protéine quaternisée hydrosoluble et d'un polymère cationique siliconné tel que défini ci-dessus, une telle association est décrite particulièrement dans la demande de brevet français n° 2 562 794.

2) Une association telle que décrite dans la demande de brevet français n° 2 548 019 contenant un agent de surface cationique dispersible dans l'eau, un polymère cationique quaternisé de type ionène hydrosoluble défini en particulier dans le groupe 10 des polymères cationiques ci-dessus et un polymère cationique siliconné.

3) Une composition comprenant en association dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable un polyvinylsulfonate de sodium et un condensat de pipérazine et d'épichlorhydrine.

4) Une composition contenant un polymère amphotère tel que le méthacrylate de méthyle/méthacrylate de carboxyméthyl diméthylammonio-éthyle décrite plus particulièrement dans le brevet français de la demanderesse n° 2 470 596 avec soit

- un dérivé d'éther de cellulose comprenant des groupements ammonium quaternaires du type de ceux décrits dans le brevet français n° 1 492 597 et vendus sous les dénominations "JR" ou "LR" par la Société UNION CARBIDE ou bien

- un dérivé de cellulose cationique tel que décrit dans le brevet américain n° 4 131 576 comme les produits vendus sous les dénominations "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société NATIONAL STARCH;

- les homopolymères de chlorure de diméthyl diallyl ammonium ou les copolymères de chlorure de diméthyl diallyl ammonium avec l'acrylamide vendus respectivement sous les dénominations "MERQUAT 100" et "MERQUAT 550" par la Société MERCK;

- les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de diaminoalkyle quaternisés ou non tels que par exemple les produits vendus sous les dénominations "GAFQUAT 734 ou 755";

- les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole comme par exemple les produits vendus sous les dénominations "LUVIQUAT FC 905", "FC 970" et "FC 550" par la Société BASF;

5) les compositions contenant un copolymère de vinylpyrrolidone/diéthylaminoéthylméthacrylate comme plus particulièrement le produit vendu sous la dénomination "COPOLYMER 845" par la Société GAF;

6) les compositions contenant un copolymère de vinylpyrrolidone/diéthylaminoéthylméthacrylate tel que le produit vendu sous la dénomination "COPOLYMER 845" par la Société GAF avec les polymères cationiques dérivés d'éther de cellulose, dérivés de cellulose, les homo et copolymères de chlorure de diméthyl diallyl ammonium ou les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, définis ci-dessus.

Une autre forme de réalisation préférée de l'invention est constituée par une composition renfermant en dispersion aqueuse, ou hydroalcoolique, l'alcool polyvinylique partiellement acétylé défini ci-dessus avec un polyamide hydrosoluble du type décrit dans les brevets US-4 082 730 et belge 893 738 ou avec des polymères cationiques choisis parmi les dérivés d'éthers de cellulose quaternaires, les dérivés de cellulose cationiques, les polymères de chlorure de diméthyl diallyl ammonium, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone/vinylimidazole définis ci-dessus ou encore avec les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de diaminoalkyle quaternisés ou non.

Les agents cosmétiques traitants sont présents, dans les compositions conformes à l'invention, dans des proportions pouvant varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,05 et 6% en poids.

Ces compositions peuvent également contenir des électrolytes tels que les sels de métaux alcalins par exemple les sels de sodium, de potassium ou de lithium. Ces sels sont choisis de préférence parmi

les sulfates, les halogénures, tels que chlorure ou bromure ou les sels d'acides organiques en particulier acétate ou lactate. On peut également utiliser des sels de métaux alcalino terreux et plus particulièrement les carbonate, silicate, nitrate, acétate, gluconate, panthoténate et lactate de calcium, magnésium ou strontium. Ces électrolytes sont présents dans des concentrations variant entre 0,25 et 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir d'autres ingrédients habituellement utilisés en cosmétique tels que des parfums, des colorants ayant pour fonction de colorer la composition elle-même, les cheveux ou la peau; des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents anti-gras, anti-séborrhéiques, anti-pelliculaires, des silicones, des agents adoucissants, des filtres solaires, des agents peptisants ainsi qu'éventuellement des agents tensio-actifs, anioniques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges dans des proportions inférieures à 10% et de préférence à 7%.

Il est entendu que lorsque de tels ingrédients sont présents, la composition doit permettre l'obtention, avec l'alcool polyvinylique partiellement acétylé défini ci-dessus, d'une mousse ayant une masse volumique égale ou inférieure à $0,3\text{g/cm}^3$ à 20°C dans ce milieu cosmétiquement acceptable comme décrit ci-dessus.

Ces compositions sont conditionnées dans des dispositifs pressurisés en aérosols en présence de gaz propulseurs présents généralement dans des proportions ne dépassant pas 25% par rapport au poids total de la composition et de préférence 15%. On peut utiliser à titre de gaz propulseur le gaz carbonique, l'azote, l'oxyde nitreux, les hydrocarbures volatils tels que le butane, l'isobutane, le propane et leurs mélanges, les hydrocarbures halogénés chlorés et/ou fluorés non hydrolysables tels que les composés vendus sous les dénominations de "FREON" par la Société DU PONT DE NEMOURS et plus particulièrement les fluoro chloro hydrocarbures comme le dichlorodifluorométhane "FREON 12" ou le dichlorotétrafluoroéthane ou "FREON 114". Ces agents propulseurs peuvent être utilisés seuls ou en mélange comme le mélange de "FREON 114/ FREON 12" dans des proportions comprises entre 40 : 60 et 80 : 20.

Les compositions conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses telles que des lotions, des émulsions ou des dispersions qui après distribution à partir du dispositif aérosol forment les mousses à appliquer sur les cheveux ou la peau.

Les mousses distribuées à partir de dispositifs aérosols, ayant les compositions définies ci-dessus, peuvent être appliquées sous forme de compositions après-shampooing, de produit à rincer appliqué avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente ou défrisage, comme agent pour les mises en plis ou le brushing ou sous forme de produit dont l'application n'est pas suivie de rinçage tel que des mousses de coiffage. Ces compositions peuvent également être utilisées pour la restructuration, les permanentes ou la coloration ou décoloration des cheveux. Leur pH est généralement compris entre 3 et 10 et ajusté à l'aide d'un agent alcalinisant ou acidifiant utilisé habituellement en cosmétique.

Lorsque les mousses conformes à l'invention sont destinées à être utilisées pour le coiffage ou la mise en forme ou mise en plis des cheveux, elles comprennent généralement en dispersion aqueuse ou hydroalcoolique, l'alcool polyvinylique partiellement acétylé ainsi qu'un ou plusieurs polymères et plus particulièrement les polymères non ioniques définis ci-dessus.

Lorsque les mousses conformes à l'invention sont utilisées pour réaliser des permanentes, elles renferment outre l'alcool polyvinylique partiellement acétylé et les polymères cosmétiques, soit un agent réducteur soit un agent oxydant suivant qu'elles constituent la première ou la seconde phase de la permanente. Ces compositions sont appliquées suivant la technique classique consistant à appliquer sur les cheveux dans un premier temps une composition contenant un réducteur et après avoir rincé éventuellement la chevelure à appliquer une composition contenant un oxydant.

Une autre réalisation particulièrement préférée est constituée par la mise en oeuvre de la mousse comme mousse à rincer appliquée principalement avant ou après shampooing. Cette mousse renferme généralement en solution ou en émulsion l'alcool polyvinylique partiellement acétylé et un ou plusieurs agents cosmétiques traitants, également mentionnés ci-dessus.

Une autre forme de réalisation de l'invention consiste à utiliser une composition contenant des agents traitants non moussants dans le milieu aqueux en l'absence de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé et d'appliquer cette composition, sous forme de mousse grâce à la présence de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On prépare une mousse aérosol non rincée ayant la composition suivante :

- Polymère amphotère vendu sous la dénomination "AMPHOSET" par la Société MITSUBISHI 0,5 g MA
- Copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par du chlorure de diallyldiméthylammonium vendu sous la dénomination "CELQUAT L 200" par la Société NATIONAL STARCH 0,5 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "MOWIOL 4088 par la Société HOECHST 0,2 g
- Alcool éthylique qs 10% (en volume)
- pH spontané : 7,4
- Conservateur, parfum qs
- Eau qsp 100 g

On introduit 90g de ladite composition dans un boîtier aérosol en aluminium monobloc sans tube plongeur, muni d'une valve PRECISION P 73 avec 10g d'un mélange de FREONS F 114/F 12 dans les proportions de 43/57.

On applique la mousse sur des cheveux propres et essorés. Les cheveux se démêlent bien, sont doux au toucher. Après séchage, les cheveux sont nerveux et se coiffent facilement. La mousse obtenue présente, suivant le test décrit ci-dessus, une masse volumique $d = 0,061 \text{ g/cm}^3$ à 20°C.

EXEMPLE 2

On prépare une mousse aérosol non rincée ayant la composition suivante :

- Condensat d'épichlorhydrine sur un condensat d'acide adipique et de diéthylènetriamine préparé selon l'exemple la du brevet français n° 2 252 840 1 g MA
- Copolymère de polyvinylpyrrolidone quaternisé ayant un PM de 100 000, vendu sous la dénomination de "GAFQUAT 734" par la Société GENERAL ANILINE 0,5 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "POVAL-PVA 217" par la Société KURARAY 0,8 g
- Alcool éthylique qs 10% (en volume)
- pH spontané : 9
- Conservateur, parfum qs
- Eau qsp 100 g

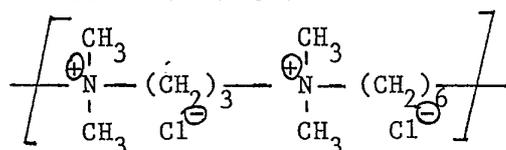
On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1.

On applique la mousse obtenue sur des cheveux permanentés et essorés. Les cheveux humides se démêlent aisément et sont doux au toucher. Après séchage, les cheveux sont doux, lisses et nerveux. La mousse obtenue présente une masse volumique $d = 0,065 \text{ g/cm}^3$ à 20°C.

EXEMPLE 3

On préparer la mousse de coiffage suivante :

- Polymère cationique décrit et préparé selon le brevet français 2 270 846 constitué de motifs récurrents de formule :



0,3 g MA

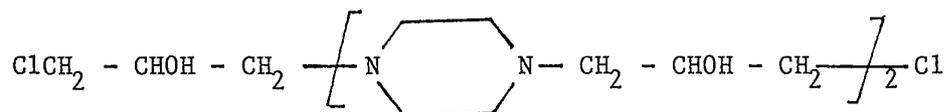
- Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle vendu par la Société GAF 0,3 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "RHODOVIOL 25/140" par la Société RHONE POULENC 1 g
- Alcool éthylique qs 10% (en volume)
- pH spontané : 6,1
- Conservateur, parfum qs
- Eau qsp 100 g

On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1; on applique la mousse sur des cheveux propres et essorés. Les cheveux humides se démêlent facilement. La mousse obtenue présente une masse volumique $d = 0,070 \text{ g/cm}^3$ à 20°C .

EXEMPLE 4

On prépare la mousse de coiffage suivante :

- Condensat d'acide adipique et de diéthylène triamine réticulé par le composé de formule :



préparé selon l'exemple Xb du brevet français
n° 2 368 508

- | | |
|---|--------------------|
| | 0,3 g MA |
| - Polyvinylsulfonate de sodium | 0,2 g |
| - Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination
"MOWIOL 4088" par la Société HOECHST | 1,2 g |
| - Alcool éthylique | qs 10% (en volume) |
| - pH spontané : 9,4 | |
| - Conservateur - parfum | qsp |
| - Eau | 100 g |

On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1.

On applique la mousse ($d = 0,076 \text{ g/cm}^3$ à 20°C) sur des cheveux propres et essorés. Après séchage, les cheveux ont du corps et de la tenue.

EXEMPLE 5

On prépare un après-shampooing sous forme de mousse aérosol de composition suivante :

- | | |
|---|------------|
| - Copolymère acide adipique/diméthylamino-
hydroxypropyldiéthylènetriamine vendu sous
la dénomination "CARTARETINE F4" par la
Société SANDOZ | 3 g MA |
| - Polymère cationique siliconé sous la
dénomination "Emulsion cationique DC 929"
par la Société DOW CORNING | 0,1 g MA |
| - Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination
"MOWIOL 4088" par la Société HOECHST | 2 g MA |
| - HCl | qsp pH = 7 |
| - Conservateur, parfum | qs |
| - Eau | 100 g |

On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1.

On applique cette mousse après un shampooing ($d = 0,066 \text{ g/cm}^3$ à 20°C) sur des cheveux essorés. Après rinçage les cheveux se démêlent facilement à l'état humide et sont légers et gonflants à l'état sec.

EXEMPLE 6

On prépare une mousse aérosol non rincée ayant la composition suivante :

- Hydrolysate de protéine comportant des groupements ammonium quaternaires portant au moins un groupe alkyle en C_1-C_{18} vendu sous la dénomination de "CROTEIN Q" par la Société CRODA 0,4 g MA
- Polymère quaternaire de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole vendu sous la dénomination "LUVIQUAT FC 370" par la Société BASF 0,3 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "MOWIOL 1074" par la Société HOECHST 0,9 g MA
- Alcool éthylique qs 10% (en volume)
- pH spontané = 5,7
- Parfum, conservateur qs
- Eau qsp 100 g

On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1.

La mousse obtenue présente une masse volumique $d = 0,065 \text{ g/cm}^3$ à 20°C .

EXEMPLE 7

On prépare un après-shampooing sous forme de mousse aérosol de composition suivante :

- Chlorure de distéaryldiméthylammonium 1 g MA
- Protéine quaternisée dénommée dans le distionnaire CTFA : "Cocotrimonium Collagen Hydrolysate" vendue sous la dénomination "LEXEIN QX 3 000" par la Société INOLEX 0,5 g MA
- Polymère cationique siliconé vendu sous la dénomination "Emulsion cationique DC 929" par la Société DOW CORNING 1 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "MOWIOL 4088" par la Société HOECHST 1 g MA
- NaOH qsp pH = 7,3
- Parfum, conservateur qs
- Eau qsp 100 g

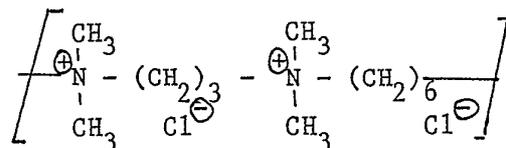
On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1.

On applique la mousse ($d = 0,06 \text{ g/cm}^3$ à 20°C) sur des cheveux lavés et essorés. Après rinçage à l'eau les cheveux humides se démêlent aisément; les cheveux secs sont doux et brillants.

EXEMPLE 8

On prépare un après-shampooing sous forme de mousse aérosol de composition suivante :

- Copolymère de chlorure de diméthylallyl-ammonium et d'acrylamide de $PM > 500\ 000$ vendu sous la dénomination "MERQUAT 550" par la Société MERCK 0,5 g MA
- Polymère cationique décrit et préparé selon le brevet français 2 270 846 constitué de motifs récurrents de formule :



0,5 g MA

- Copolymère de méthacrylate de méthyle/méthacrylate de carboxyméthyl diméthylammonioéthyle préparé selon le brevet français n° 2 470 596 0,5 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "RHODOVIOL 45/140" par la Société RHONE POULENC 3 g MA
- NaOH qsp pH = 8
- Parfum, conservateur qs
- Eau qsp 100 g

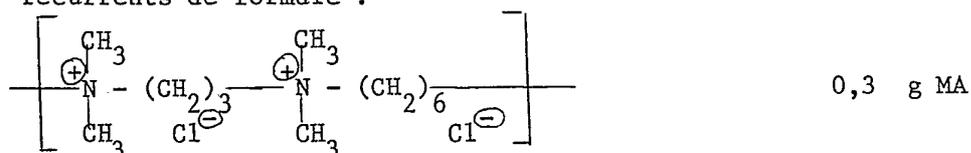
On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1.

On applique la mousse ($d = 0,124 \text{ g/cm}^3$ à 20°C) sur des cheveux lavés et essorés. Après rinçage et séchage les cheveux sont nerveux et gonflants.

EXEMPLE 9

On prépare un après-shampooing sous forme de mousse aérosol de composition suivante :

- Chlorure de distéaryldiméthylammonium 1 g MA
- Polymère cationique siliconé vendu sous la dénomination "Emulsion cationique DC 929" par la Société DOW CORNING 1 g MA
- Polymère cationique décrit et préparé selon le brevet français 2 270 846 constitué de motifs récurrents de formule :



- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination de "MOWIOL 4088" par la Société HOECHST 1 g MA
- HCl qsp pH = 7,6
- Parfum, conservateur qs
- Eau qsp 100 g

On conditionne la composition comme décrit dans l'exemple 1.

On applique la mousse ($d = 0,068 \text{ g/cm}^3$ à 20°C) sur des cheveux propres et essorés. Après rinçage et séchage les cheveux sont légers et gonflants.

EXEMPLE 10

On prépare un après-shampooing sous forme de mousse aérosol de composition suivante :

- Alcool cétylique et stéarylique 50/50		1 g MA
- Blanc de baleine synthétique		0,5 g
- Chlorure de docosyltriméthylammonium vendu sous la dénomination "GENAMIN KDM-F" par la Société HOECHST		0,7 g MA
- Emulsion cationique vendue par la Société DOW CORNING sous la dénomination "EMULSION CATIONIQUE DC 929"		1,75 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "MOWIOL 4088" par la Société HOECHST		2,0 g MA
- Triéthanolamine	qs pH	6,5
- Conservateur, parfum	qs	
- Eau	qsp	100 g

On pressurise 96 g de cette composition dans un boîtier aérosol en aluminium monobloc sans tube plongeur, muni d'une valve PRECISION P 73 avec 4 g de butane.

La mousse obtenue est onctueuse et volumineuse. On applique cette mousse sur des cheveux propres et essorés. Après une pose de quelques minutes et un rinçage, les cheveux se démêlent aisément. Après séchage, ils sont doux et brillants et se coiffent facilement.

EXEMPLE 11

On prépare un après-shampooing sous forme de mousse aérosol de composition suivante :

- Mélange d'alcool cétylestéarylique et d'alcool cétylestéarylique oxyéthyléné à 15 moles d'oxyde d'éthylène 1 g MA
- Alcool cétylique 0,3 g
- Blanc de baleine synthétique 0,5 g
- Chlorure de docosyltriméthylammonium vendu sous la dénomination "GENAMIN KDM-F" par la Société HOECHST 0,56 g MA
- Emulsion cationique vendue par la Société DOW CORNING sous la dénomination "EMULSION CATIONIQUE DC 929" 1,75 g MA
- Alcool polyvinylique vendu sous la dénomination "MOWIOL 4088" par la Société HOECHST 1,0 g MA
- Triéthanolamine qs pH 6,5
- Conservateur, parfum qs
- Eau qsp 100 g

On pressurise 96 g de cette composition, comme décrit dans l'exemple 10.

La mousse obtenue, volumineuse et onctueuse est appliquée sur des cheveux propres et essorés. Après une pose de quelques minutes et un rinçage, les cheveux se démêlent aisément. Après séchage, ils sont doux et brillants et se coiffent facilement.

REVENDICATIONS

1. Utilisation comme agent de moussage unique ou complémentaire dans des compositions de traitement de la peau ou des cheveux sous forme de mousse aérosol, d'alcool polyvinylique partiellement acétylé comportant au moins des unités de formules (I) et (II)



dans lesquelles les unités de formule (II) sont présentes dans des proportions supérieures ou égales à 3% en mole par rapport à l'ensemble des unités du polymère, ce polymère présentant une viscosité à 4% dans l'eau à 20°C comprise entre 0,005 et 0,065 Pa.s.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'alcool polyvinylique partiellement acétylé forme une mousse après expansion à l'air à partir d'un dispositif aérosol contenant une solution aqueuse à 1% dudit alcool polyvinylique partiellement acétylé, ayant une masse volumique inférieure ou égale à 0,3 g/cm³ à 20°C.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'alcool polyvinylique partiellement acétylé comporte de 97 à 40% de motifs de formule (I).

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que l'alcool polyvinylique partiellement acétylé est mis en oeuvre dans des proportions comprises entre 0,05 et 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

5. Composition cosmétique destinée au traitement des cheveux ou de la peau conditionnée dans un dispositif pressurisé en aérosol en présence d'un agent propulseur, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable renfermant un ou plusieurs produits destinés au traitement cosmétique des cheveux ou de la peau, au moins un alcool polyvinylique partiellement acétylé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, pour former une mousse après expansion à l'air.

6. Composition selon la revendication 5 caractérisée par le fait que le milieu cosmétique aqueux contient de l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable présent dans une quantité telle à permettre l'obtention avec l'alcool polyvinylique partiellement acétylé d'une mousse ayant une masse volumique inférieure ou égale à $0,3 \text{ g/cm}^3$ à 20°C .

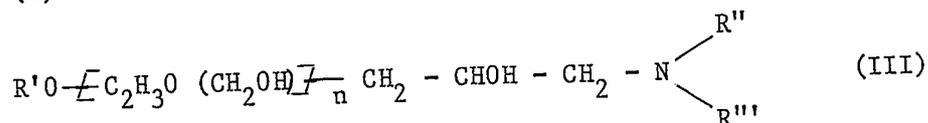
7. Composition selon les revendications 5 ou 6, caractérisée par le fait qu'elle contient également des agents traitants pour les cheveux ou la peau de nature cationique, anionique, non ionique ou amphotère.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle contient des agents traitants cationiques choisis parmi les agents tensio-actifs cationiques ou bien les polymères cationiques ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5 000 000.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif cationique est choisi parmi :

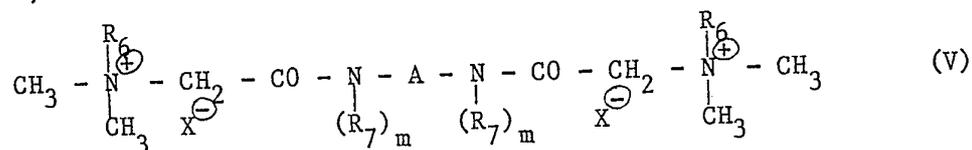
(1) les sels d'amines grasses, les sels d'ammonium quaternaires, les lactates de N,N-diméthylamino ou N,N-diéthylamino polyoxyéthyl-carboxylate, les sels d'alcoylpyridinium, les dérivés d'imidazoline, les oxydes d'amines,

(2) les dérivés cationiques répondant à la formule :



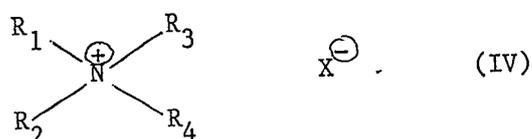
dans laquelle R' désigne un radical alcoyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, un radical alcoylaryle à chaîne alcoyle linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, R'' et R''' désignent des radicaux hydroxyalcoyles inférieurs ou des radicaux alcoylènes réunis entre eux pour former un hétérocycle, n est un nombre compris entre 0,5 et 10,

- les dérivés d'ammonium bis-quaternaire à deux chaînes lipophiles, de formule (V) :



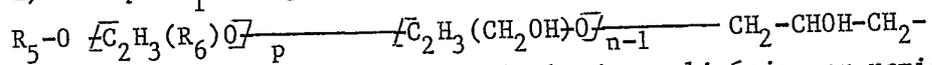
dans laquelle R_6 désigne un groupement aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 8 à 22 atomes de carbone ou le mélange de ces groupements ou un mélange de chaînes lipophiles dérivant de produits naturels ayant de 8 à 30 atomes de carbone; A désigne un groupement $(CH_2)_n$ dans lequel n désigne un nombre entier de 1 à 18 et R_7 désigne H, et $m = 1$; A peut également former avec les atomes d'azote auxquels il est relié un groupement hétérocyclique auquel cas $m = 0$, X^\ominus désigne un anion dérivant d'un acide minéral ou organique,

(4) les composés de formule :



dans laquelle :

a) lorsque R_1 désigne le groupement de formule :



dans laquelle R_5 désigne un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, R_6 est un radical alcoyle, un radical alcoxy-méthyle linéaire ou ramifié, un radical alcényloxy linéaire, - p désigne un nombre entier ou décimal de 1 à 2,5, n désigne un nombre entier ou décimal de 2 à 20, R_2 désigne un radical alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un radical alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou bien forment avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un hétérocycle de 5 ou 6 chaînons.

X^\ominus désigne un anion;

b) lorsque R_2 et R_3 désignent un radical méthyle;

R_1 et R_4 ont les significations suivantes :

(i) R_1 et R_4 désignent un radical aliphatique linéaire.

(ii) ou bien R_1 désigne un radical aliphatique linéaire saturé

et

R_4 désigne un radical méthyle ou benzyle.

(iii) ou bien R_1 désigne un radical alkylamidopropyle (alkyle en $C_{14}-C_{22}$) et R_4 désigne un groupe alkylacétate (alkyle en $C_{12}-C_{16}$).

X^{\ominus} désigne un anion tel qu'un halogénure ou $CH_3SO_4^{\ominus}$;

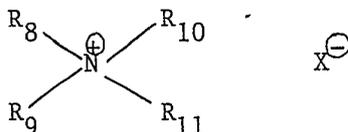
c) lorsque R_1 désigne un groupe alkylamidoéthyle et/ou alcényl-amidoéthyle dans lequel le radical alkyle et/ou alcényle contenant de 14 à 22 atomes de carbone dérive des acides gras du suif, R_2 et R_3 forment avec l'atome d'azote un hétérocycle substitué du type 4,5-dihydroimidazole,

R_4 désigne un alkyle en C_1-C_4

X^{\ominus} désigne un anion $CH_3SO_4^{\ominus}$.

10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que l'agent tensio-actif cationique est choisi parmi :

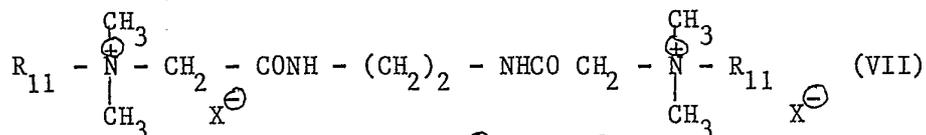
(1) les composés de formule :



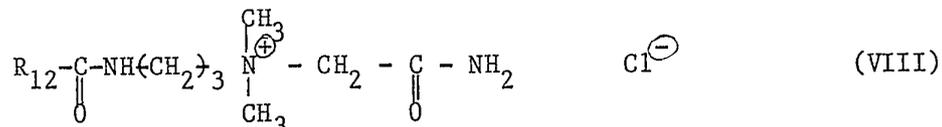
dans laquelle R_8 et R_{11} désignent chacun un mélange de radicaux alcényle et/ou alcoyle dérivés des acides gras du suif ayant 14 à 22 atomes de carbone et R_9 et R_{10} désignent le radical méthyle, X^{\ominus} désignant Cl^{\ominus} ou bien R_8 désigne un radical alkyle en C_{18} et R_{11} désigne un radical benzyle R_9 et R_{10} désignant le radical méthyle et X^{\ominus} désigne Cl^{\ominus} ou bien

(2) les dérivés de bis-ammonium quaternaire portant un groupe ester

(3) les dérivés d'ammonium quaternaire répondant à la formule :



où R_{11} est une chaîne suif et X^{\ominus} est Cl^{\ominus}



où le radical R_{12} est une chaîne coprah

(4) le chlorure d'alkyle (suif) triméthylammonium;

(5) le bromure de tétradécyltriméthylammonium;

(6) l'éthylsulfate d'acyl amidopropyl diméthyléthylammonium dans lequel le groupement acyle dérive des acides gras de lanoline;

(7) le chlorure de γ -gluconamidopropyldiméthyl hydroxyéthyl-ammonium;

(8) le chlorure de triméthyl docosyl ammonium

11. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les protéines quaternisées constituées par un polypeptide modifié chimiquement et portant en bout de chaîne ou greffés sur celle-ci des groupements ammonium quaternaires.

12. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les polymères cationiques siliconés.

13. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les polyamines, les polyaminoamides et polyammonium quaternaires.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi

(1) les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non;

(2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires;

(3) les copolymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés par un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire;

(4) les polysaccharides cationiques;

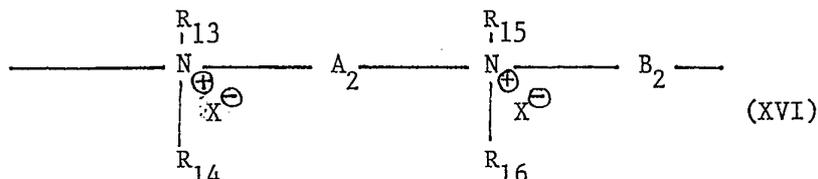
(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène, hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée, éventuellement interrompue par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères;

(6) les dérivés de polyamino amide résultant de la condensation d'une polyalkylène polyamine avec des acides polycarboxyliques suivie d'une réticulation et/ou une alcoylation par des agents bifonctionnels

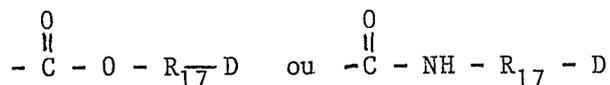
(7) les cyclopolymères de chlorure de dialkyl diallyl ammonium,

(8) les polymères quaternaire de vinyl pyrrolidone et de vinyl-imidazole.

(9) Les polymères de polyammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle R_{13} et R_{14} , R_{15} et R_{16} étant identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R_{13} et R_{14} et R_{15} et R_{16} ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} représentent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou

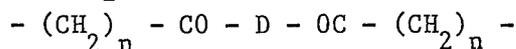


où R_{17} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire.

A_2 et B_2 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester et

X^{\ominus} désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

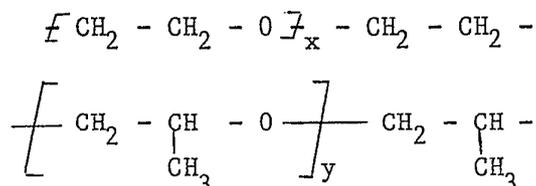
A_2 et R_{13} et R_{15} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; en outre si A_2 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_2 peut également désigner un groupement :



dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : $- O - Z - O -$

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :

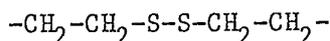


où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

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

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

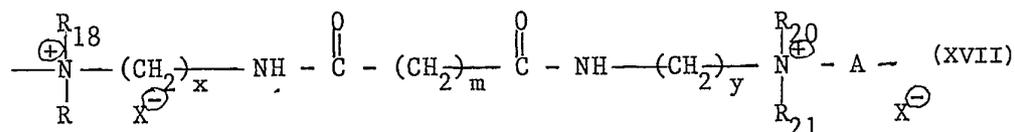
$- \text{NH} - \text{Y} - \text{NH} -$ où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou bien un radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule :

$- \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} -$; X^\ominus est un anion tel que chlorure ou bromure.

(10) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de formule :

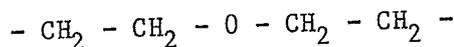


dans laquelle R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ où p est égal à 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène, x et y, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6;

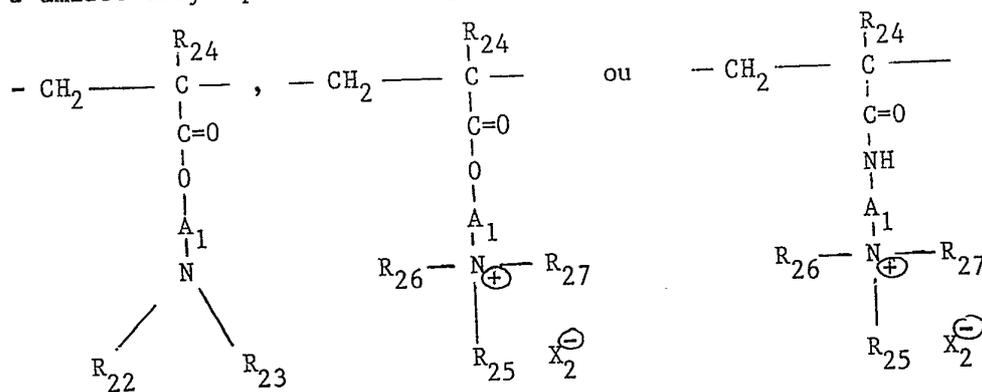
m est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X désigne un atome d'halogène,

A désigne un radical d'un dihalogénure et représente de préférence



(11) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acrylique ou méthacrylique et comportant les motifs :



dans lesquels R_{24} désigne H ou CH_3

A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

R_{25} , R_{26} , R_{27} identiques ou différents représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,

R_{22} et R_{23} représentent l'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

X_2^- désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

(12) Une polyamine référencée sous le nom de "polyéthylène glycol (15) tallow polyamine".

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient un polymère anionique ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5 000 000 et comportant des motifs carboxylique, sulfonique ou phosphorique.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi les sels alcalins d'acide polyhydroxycarboxylique; les homopolymères d'acides acrylique ou méthacrylique et leurs sels; les copolymères acide méthacrylique/méthacrylate d'alkyle en C_1-C_4 ; les copolymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique et d'esters vinyliques, d'éthers vinyliques, d'halogénures vinyliques, de dérivés phényl vinyliques, d'acide acrylique ou d'acrylates, ces copolymères

étant éventuellement totalement ou partiellement estérifiés; les copolymères d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique et éventuellement d'un autre monomère, dont les fonctions anhydrides peuvent être monoestérifiées ou monoamidifiées; le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique greffé sur le polyéthylèneglycol; le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/vinyl néodécanoate, le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/tert.-butyl benzoate de vinyle, les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates; les sels de sodium de l'acide polystyrène sulfonique, les sels polyacrylamido sulfoniques, les sels de polymères comportant des motifs acides alkyl-naphtalène sulfoniques, les lignosulfonates de sodium ou de calcium; les polyvinyl sulfonates de sodium.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 16 caractérisée par le fait qu'elle contient également des polymères non ioniques ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 000.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient également des polymères amphotères ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3 000 000.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est choisi parmi :

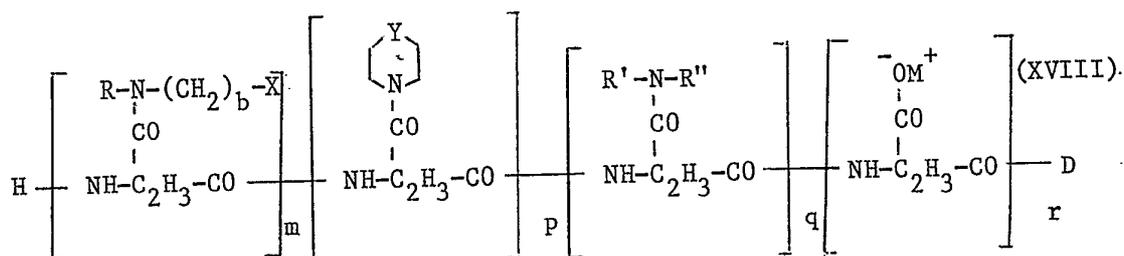
- les polymères résultant de la réaction d'un polyaminoamide obtenu par polycondensation d'acide adipique et de diéthylènetriamine en quantité équimoléculaire et réticulé avec l'épichlorhydrine à raison de 11 moles de réticulant pour 100 groupements amine secondaire du polyaminoamide, alcoylé avec la propanesultone ou bien avec le chloracétate de soude;

- le polymère obtenu par polycondensation de l'épichlorhydrine et de la pipérazine en présence de soude et bêtaïnisé;

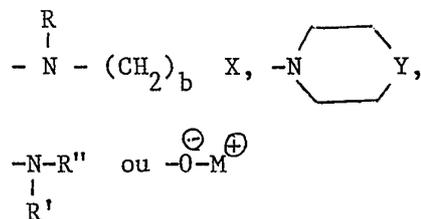
- le copolymère d'octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthyl-méthacrylate;

- le copolymère méthacrylate de méthyle/méthacrylate de carboxyméthyl diméthylammonioéthyle;

- le copolymère de méthacrylate d'alkyle (C₁-C₁₈)/méthacrylate de carboxyméthyltriméthylammoniométhyle;
- les polymères dérivés du chitosane;
- les dérivés d'acide polyaspartique répondant à la formule :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, b est un nombre entier variant de 2 à 6, X représente un groupement -NR_I (R_{II}) ou un groupement $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_I$ (R_{II}) (R_{III}) Z[⊖] où R_I, R_{II}, R_{III} identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupement alcényle ayant 2 à 18 atomes de carbone ou R_I et R_{II} représentent avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle à six chaînons pouvant contenir un autre hétéroatome et Z[⊖] représente un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, Y représente un atome d'oxygène, un groupement méthylène, un groupement NR''' ou un groupement $\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{R}''')$ (R''') Z₁[⊖] où R''' et R''' identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupement alcényle ayant 2 à 18 atomes de carbone et Z₁[⊖] représente un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, R' représente un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyalkyle inférieur, un groupement hydroxyalkyloxyalkyle inférieur, un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe alcényle ayant 2 à 18 atomes de carbone, R'' représente un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyalkyle inférieur ou un groupement alkyle inférieur, M[⊕] représente un atome d'hydrogène, un atome de métal alcalin ou un demi-atome de métal alcalino terreux ou bien M[⊕] représente un ion ammonium, D représente un groupement



m et p, q et r représentant des nombres entiers y compris 0 tels que la somme $m+p+q+r$ varie de 15 à 500, m et p ne pouvant être nuls simultanément a) que lorsque q est différent de 0 et R' représente un groupement hydroxyalkyle et b) lorsque q est égal à 0.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 19, caractérisée par le fait que la composition contient en plus de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé au moins un agent de surface cationique dispersible dans l'eau, au moins une protéine quaternisée hydrosoluble et au moins un polymère cationique siliconé.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient en présence de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé au moins un agent de surface cationique dispersible dans l'eau, au moins un polymère cationique quaternisé hydrosoluble de type polyammonium quaternaire et au moins un polymère cationique siliconé.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé au moins du polyvinyl sulfonate de sodium et un polymère qui est un condensat de pipérazine et d'épichlorhydrine.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé, au moins un polymère amphotère constitué par le méthacrylate de méthyle/méthacrylate de carboxyméthyl diméthyl ammonioéthyle et un polymère cationique choisi parmi

a) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires

b) les polymères de cellulose et de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire

c) les homopolymères de chlorure de diméthyl diallyl ammonium ou les copolymères de chlorure de diméthyl diallyl ammonium avec l'acrylamide

d) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole

e) les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de diaminoalkyle quaternisés ou non.

24. Composition selon l'une des revendications 5 à 19 caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé, un copolymère de vinylpyrrolidone/diéthylaminoéthylméthacrylate.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 19, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de l'alcool polyvinylique partiellement acétylé un copolymère de vinylpyrrolidone/diéthylaminoéthylméthacrylate et un polymère cationique choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire, et les polymères de cellulose ou de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les homo ou copolymères de chlorure de diméthyl diallyl ammonium ou les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 19, caractérisée par le fait que la composition contient en dispersion aqueuse, ou hydroalcoolique un alcool polyvinylique partiellement acétylé, un polyamide hydrosoluble et un polymère cationique choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire, les copolymères de cellulose et de dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les polymères de diméthyl diallyl ammonium, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, et les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de diaminoalkyle quaternisés ou non.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 26, caractérisée par le fait que l'agent traitant est présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

