

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 12687

(54) Compositions contenant des dérivés bis-ammonium quaternaire destinées au traitement de matières kératiniques et de matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques, procédé de traitement utilisant lesdites compositions et composés nouveaux utilisés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). A 61 K 7/00; C 07 C 103/44, 127/01, 161/00;
C 07 D 273/04; D 06 M 13/46.

(22) Date de dépôt..... 6 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 11-12-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Gérard Lang et Serge Forestier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

2° demande divisionnaire déposée le 28 août 1980, n° 80 18711.

Compositions contenant des dérivés bis-ammonium quaternaire destinées au traitement de matières kératiniques et de matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques, procédé de traitement utilisant lesdites compositions et composés nouveaux utilisés.

5

La présente invention est relative à des compositions contenant des dérivés bis-ammonium quaternaire, destinées au traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les ongles, la laine et des matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques et aux composés utilisés dans ces compositions.

10

Il est connu d'utiliser des compositions cosmétiques à base de dérivés d'ammonium quaternaire pour le traitement des cheveux.

15

Ces compositions utilisées en particulier comme produits de rinçage après-shampooing se présentent sous forme de liquides laiteux, de baumes ou de crèmes et ont l'inconvénient d'alourdir les cheveux traités, ceci tant en raison de la nature des dérivés d'ammonium quaternaire utilisés que de la nature des adjuvants nécessaires pour conférer à ces compositions l'aspect, la viscosité et les effets de douceur recherchés. En raison de leur effet d'alourdissement, ces compositions sont préférentiellement utilisées dans le traitement des cheveux secs ou abîmés.

20

25

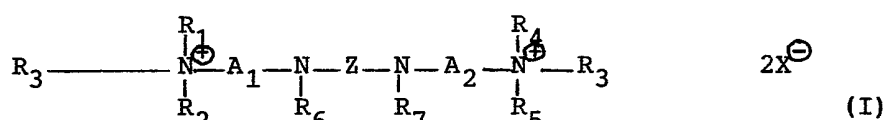
La demanderesse a découvert que l'utilisation d'une classe particulière de dérivés bis-ammonium quaternaire permettait de préparer des compositions destinées à être utilisées pour le traitement des matières kératiniques et des matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques constituant en général des formulations limpides, fluides éventuellement épaissies et que ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur des cheveux d'un type quelconque (cheveux secs, normaux ou à tendance grasse) leur confèrent plus de légèreté que les compositions contenant les dérivés d'ammonium quaternaire antérieurement utilisés.

30

35

Les composés selon l'invention peuvent être utilisés dans des quantités relativement faibles pour améliorer le démêlage, la douceur, la brillance, la tenue, le gonflant des cheveux et sont de plus bien tolérés par la peau.

La présente invention a donc pour objet de nouvelles compositions destinées à être utilisées pour le traitement des matières kératiniques et des matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques comprenant dans un milieu approprié au traitement de ces matières, au moins un dérivé bis-ammonium quaternaire ayant pour formule :



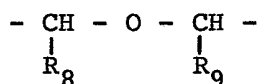
dans laquelle R_1 , R_2 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et désignent des restes alkyle inférieur ou hydroxyalkyle inférieur,

R_3 est un radical alkyle, cycloalkyle, alkényle, hydroxyalkyle, aralkyle éventuellement substitué, contenant au maximum 20 atomes de carbone,

A_1 et A_2 , identiques ou différents, représentent des radicaux alkylène ou arylène éventuellement substitués et pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone,

$\text{Z} = -\text{SO}_2-$ ou $\{-\text{CO}-\}_p$ avec $p = 1$ ou 2 et

R_6 et R_7 , identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle inférieur ou bien lorsque $\text{Z} = \{-\text{CO}-\}_p$ avec $p = 1$, R_6 et R_7 peuvent former ensemble un groupement :



R_8 et R_9 étant des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle inférieur,

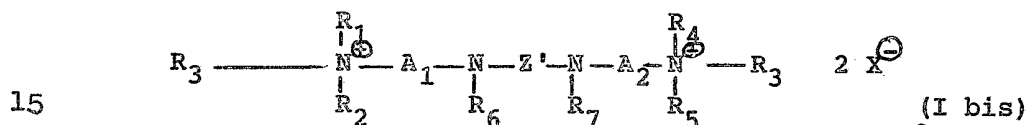
X^- désignant un anion minéral ou organique dérivé d'acides à bas poids moléculaire tel que notamment un anion halogénure, par exemple chlorure ou bromure, un anion nitrate, sulfate, paratoluènesulfonate, méthosulfate, éthosulfate.

Par reste alkyle inférieur, on entend dans la présente demande, un reste alkyle en C_1 à C_6 .

Dans les composés de formule (I) utilisés selon l'invention, R_1, R_2, R_4 et R_5 désignent de préférence un reste alkyle inférieur, notamment méthyle ou éthyle; R_3 désigne de préférence un reste alkyle, notamment en C_8 à C_{18} ; A_1 et A_2 désignent de préférence un radical alkylène, notamment éthylène ou triméthylène.

La présente invention vise également un procédé de traitement de matières kératiniques et textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques à l'aide des compositions définies ci-dessus.

La présente invention a aussi pour objet les composés nouveaux ayant pour formule :

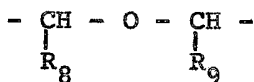


dans laquelle R_1, R_2, R_4 et R_5, R_3, A_1 et A_2 , et $X^{\ominus}$ ont les significations indiquées ci-dessus pour la formule (I),

$Z' = -SO_2-$ ou $\{CO\}_p$ avec $p = 1$ ou 2 ,

R_6 et R_7 , identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle inférieur ou bien lorsque

$Z' = \{CO\}_p$ avec $p = 1$, R_6 et R_7 peuvent former ensemble un groupement

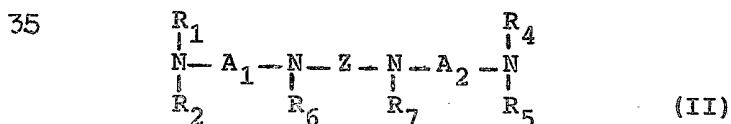


R_8 et R_9 étant des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle inférieur,

sous réserve que, lorsque $Z' = \{CO\}_p$ avec $p = 1$, R_3 désigne un radical alkyle ou hydroxyalkyle contenant au moins 4 atomes de carbone et

lorsque $Z' = \{CO\}_p$ avec $p = 2$, R_3 ne désigne pas un radical aralkyle.

Les composés selon l'invention, pour la plupart solubles dans l'eau, sont obtenus selon un procédé classique par quaternisation d'une diamine tertiaire de formule :



avec un agent quaternisant de formule :



où X désigne de préférence un atome d'halogène.

On effectue par exemple la réaction de polycondensation dans un solvant ou un mélange de solvants favorisant les réactions de quaternisation, tels que l'eau, le diméthylformamide, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétonitrile, les alcools inférieurs, notamment le méthanol, etc..

La température de réaction peut varier entre 10 et 150°C, et de préférence entre 20 et 100°C, le temps de réaction dépend de la nature du solvant et des réactifs de départ.

On peut faire réagir les réactifs de départ en quantités équimoléculaires ou bien utiliser un excès d'agent quaternisant.

Comme on l'a indiqué ci-dessus, les composés répondant à la formule (I) présentent des propriétés intéressantes lorsqu'ils sont utilisés dans le traitement des matières kératiniques tels que les cheveux, la peau, les ongles, la laine, etc... et des matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques.

Les compositions destinées à être utilisées dans le traitement des matières kératiniques et des matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques susmentionnées sont de préférence des compositions aqueuses qui peuvent être utilisées telles quelles, mais qui peuvent aussi contenir des adjuvants habituellement utilisés dans les compositions de traitement des matières kératiniques ou des matières textiles non kératiniques.

Les compositions selon l'invention sont appliquées sur les matières indiquées ci-dessus en une quantité suffisante et après un temps de pose de 1 à 30 minutes, on procède éventuellement à un rinçage.

Les composés de formule (I) donnent des résultats particulièrement intéressants lorsqu'ils sont appliqués en cosmétique et notamment lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement des cheveux.

Les compositions cosmétiques peuvent se présenter sous forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques, sous forme de crèmes, de gels, d'émulsions, de poudres ou être conditionnées en aérosol en présence d'un propulseur.

5 Les adjuvants présents dans ces compositions sont des adjuvants cosmétiquement acceptables tels que plus particulièrement les agents de surface non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères bien connus de l'état de la technique, les huiles ou cires animales, minérales, végétales ou
10 synthétiques, les alcools gras, les résines anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères habituellement utilisées en cosmétique, les émulsifiants, les filtres solaires, les solvants organiques, les épaississants, les opacifiants, les conservateurs, les séquestrants, les antioxydants, les parfums, les nacrants, les colorants, les agents de modification
15 du pH, les réducteurs, les électrolytes, les oxydants, les substances naturelles, les dérivés protéiniques, les agents antiséborrhéiques ou antipelliculaires, les agents de restructuration, les substances actives pouvant avoir une action au
20 niveau du traitement, du soin ou de la protection de la peau ou des cheveux.

Ces compositions peuvent en particulier être utilisées comme shampooings, comme produits de coloration ou de décoloration, comme lotions à rincer à appliquer avant ou après
25 shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, comme lotions coiffantes ou restructurantes, lotions traitantes notamment anti-séborrhéiques ou antipelliculaires, lotions pour brushing, laques pour cheveux, lotions de mise en plis, compositions de permanente, gels
30 coiffants, crèmes de soin du cheveu, etc...

L'application de ces compositions sur les cheveux est éventuellement suivie d'un rinçage après un temps de pose pouvant varier entre 1 et 30 minutes.

Lorsque les composés selon l'invention sont appliqués
35 pour le traitement des cheveux, soit dans des lotions de pré- ou de post-traitement, soit au cours du traitement tel que shampooing, teinture, décoloration, mise en plis, permanente,

etc..., ils améliorent sensiblement les qualités des cheveux en facilitant le démêlage des cheveux mouillés ou séchés et en apportant aux cheveux séchés de la tenue, du brillant, de la douceur, de la souplesse, de la discipline et des propriétés antistatiques. Les cheveux ainsi traités sont légers, nerveux et gonflants.

Les dérivés bis-ammonium quaternaire de formule (I) doivent être utilisés dans les compositions selon l'invention dans des quantités suffisantes pour obtenir le résultat recherché et notamment comprises entre 0,01 et 10% en poids, et de préférence entre 0,1 et 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les compositions cosmétiques pour cheveux peuvent être des compositions de traitement, ou de pré- ou post-traitement des cheveux telles que notamment les lotions à rincer, les lotions de mise en plis, les lotions restructurantes, les lotions non rincées et les crèmes de soin du cheveu.

Le pH de ces compositions peut varier entre 2 et 11. Les compositions de traitement ou de pré- ou de post-traitement peuvent contenir différents adjuvants, en particulier des polyéthylèneglycols et leurs dérivés, des résines anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques, habituellement utilisées dans des compositions cosmétiques pour cheveux, des agents de modification du pH, des dérivés protéïniques tels que des hydrolysats de protéïnes quaternisés ou non, des substances naturelles telles que des extraits de plantes, des alcools gras tels que l'alcool cétylique, stéarylique, cétylstéarylique, oléïque éventuellement polyéthoxylés ou polyglycérolés, des huiles ou cires animales, végétales, minérales ou synthétiques telles que l'huile de vaseline, de maïs, de germe de blé, d'olive, de soja, de ricin, d'avocat éventuellement oxyéthylénées, des substances actives telles que des produits antiséborrhéïques, anti-pelliculaires, des agents de restructuration du cheveu comme les dérivés méthylolés ainsi que tout autre adjuvant cosmétique habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques pour cheveux.

Selon un mode de réalisation préféré, les compositions de traitement des cheveux selon l'invention sont des shampooings qui sont essentiellement caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins un agent de surface anionique, non-ionique ou amphotère ou leurs mélanges, et un composé de formule (I), en milieu aqueux. Ces compositions peuvent également contenir différents adjuvants habituellement utilisés dans ce type de composition tels que des agents de surface cationiques, des colorants dans le cas des shampooings colorants, des conservateurs, des agents épaississants, des agents stabilisateurs de mousse, des synergistes, des agents adoucissants, des séquestrants, une ou plusieurs résines cosmétiques, des parfums, des dérivés protéiniques, des substances naturelles, des huiles ainsi que tout autre adjuvant utilisé dans un shampooing. Dans ces shampooings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 2 et 50% en poids.

Parmi les détergents non-ioniques, on peut citer en particulier les produits de condensation d'un mono-alcool, d'alphadiol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol, tels que par exemple les tensioactifs non ioniques, décrits dans les brevets français 2.091.516, 2.328.763, 1.477.048; ainsi que les alcools, alcoylphénols ou acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaînes grasses linéaires de 8 à 30 atomes de carbone, contenant le plus souvent 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras du sorbitol, des esters d'acides gras du saccharose.

Les tensio-actifs anioniques qui peuvent être utilisés éventuellement en mélange avec les tensio-actifs non ioniques sont choisis en particulier parmi les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amines ou les sels d'amino-alcools, des composés suivants :

- les alcoylsulfates, les alcoyléther sulfates, alcoylamides sulfates et alcoylamido éther-sulfates, alcoylarylpolyéther-sulfates, monoglycérides sulfates,
 - les alcoylsulfonates, alcoylamides sulfonates, alcoylaryl-sulfonates, α -oléfines sulfonates,
 - les alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamide sulfosuccinates,
 - les alcoylsulfosuccinamates,
 - les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérol carboxylates,
 - les alcoylphosphates, alcoylétherphosphates,
 - les alcoylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoylamidopolypeptidates, alcoyliséthionates, alcoyltaurates,
- le radical alcoyle de tous ces composés étant une chaîne linéaire de 12 à 30 atomes de carbone,
- les acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah, ou d'huile de coprah hydrogénée, des acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la formule :
- $$\text{Alk} - (\text{OCH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{OCH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$$
- où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone, et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15. On peut également utiliser tous autres détergents anioniques non cités ci-dessus bien connus dans l'état de la technique.

Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer plus particulièrement des alcoylamino, mono- et dipropionates de bétaines tels que les N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfobétaines, N-alcoylamidobétaines, des cycloimidinium comme les alcoylimidazolines, les dérivés de l'asparagine. Le groupement alcoyle dans ces tensio-actifs désigne de préférence un groupement ayant entre 1 et 22 atomes de carbone.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être aussi des compositions tinctoriales pour cheveux telles qu'en particulier des compositions tinctoriales dites d'oxydation et contenant des précurseurs de colorants par oxyda-

tion, par exemple du type para- ou ortho-, et éventuellement des coupleurs en milieu basique, ayant de préférence un pH compris entre 8 et 11, et pouvant également contenir des colorants directs bien connus de l'état de la technique, ou
5 des compositions tinctoriales destinées à la coloration directe ou semi-permanente et contenant des colorants directs tels que par exemple les dérivés nitrés de la série benzénique, les colorants azoïques, anthraquinoniques, les indamines, indoanilines ou indophénols, etc...

10 Les compositions de traitement des cheveux selon l'invention sont également des compositions de décoloration qui sont constituées par des supports sous forme de poudres, de solutions, d'émulsions ou de liquides gélifiables, ou de crèmes contenant au moins un agent de décoloration tel que par
15 exemple l'eau oxygénée, des peroxydes, des solutions de persels (persulfates, perborates, percarbonates) et au moins un composé de formule (I).

De préférence, les compositions de décoloration sont constituées par des supports sous forme de crèmes ou de li-
20 quides gélifiables. Ces supports sont dilués au moment de l'emploi par une solution d'eau oxygénée et/ou de persel et/ou de peroxyde.

Ils contiennent généralement un agent alcalinisant tel que l'ammoniaque.

25 Ces compositions décolorantes sont appliquées selon les techniques classiques.

Les compositions de traitement des cheveux selon l'invention peuvent être aussi des compositions de permanente.

La formulation desdites compositions de permanente comprenant une composition réductrice et une composition oxydante
30 (fixateur) est connue et décrite dans les ouvrages de cosmétologie, notamment par E.SIDI et C.ZVIAK, Problèmes Capillaires, Paris 1966 (GAUTHIER-VILLARD).

Selon l'invention, au moins l'une des deux compositions
35 réductrice ou oxydante contient un composé de formule (I).

Les compositions réductrices contiennent outre l'agent réducteur, les adjuvants permettant de les présenter sous

forme de lotions, ou sous forme de poudre à diluer dans le support liquide, et éventuellement le composé de formule (I).

Le pH de ces compositions pour le premier temps d'une permanente varie généralement de 7 à 10.

5 Les compositions réductrices contiennent généralement de 0,01 à 10% en poids de composé de formule (I), et notamment de 0,1 à 5%.

10 Les compositions oxydantes ou fixatrices appliquées dans un second temps contiennent outre l'agent oxydant, éventuellement le composé de formule (I) et des adjuvants classiques.

15 Les composés de formule (I) peuvent naturellement être utilisés dans toutes les formulations cosmétiques à titre d'additifs en vue de conférer aux cheveux en plus des propriétés recherchées par les compositions elles-mêmes, des caractéristiques de démêlage, de douceur, de brillance, de légèreté, de tenue et de gonflant.

20 Les compositions selon l'invention peuvent également être appliquées sur la peau et se présenter sous les différentes formes susmentionnées. Les dérivés bis-ammonium quaternaire confèrent à la peau une douceur au toucher.

25 Elles contiennent en plus des composés de formule (I) divers adjuvants cosmétiques habituellement utilisés pour la peau et notamment des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents émulsionnants, des agents épaississants, des filtres solaires, etc...

30 Les compositions constituent notamment des crèmes ou lotions traitantes pour les mains ou le visage, des crèmes antisolaires, des crèmes teintées, des laits ou lotions démaquillants, des crèmes à raser, des huiles ou liquides moussants pour le bain ou la douche, des déodorants préparés suivant des procédés classiques.

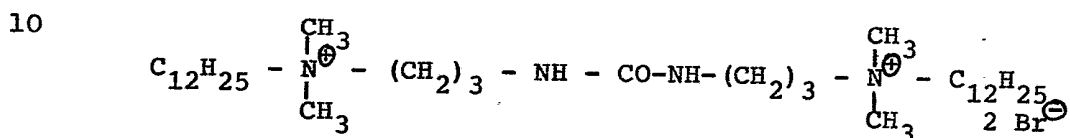
Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées également pour l'apprêtage et le rinçage de la laine et des autres matières textiles naturelles ou synthétiques.

Il est à noter que les composés selon l'invention possèdent également d'autres propriétés intéressantes telles que des propriétés dispersantes, émulsionnantes ou floculantes.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans présenter de caractère limitatif.

Exemples de préparationEXEMPLE 1

On dissout 46 g de bis-(diméthylamino-3-propyl)-1,3-urée dans 100 g d'acétone. On ajoute 105 g de bromo-1 dodécane et on chauffe au reflux pendant 7 heures. On laisse refroidir puis on dilue le mélange réactionnel par 400 cm³ d'acétone. On filtre, lave à l'acétone et sèche sous pression réduite. On obtient 87 g de produit blanc fondant à 108°C répondant à la formule :

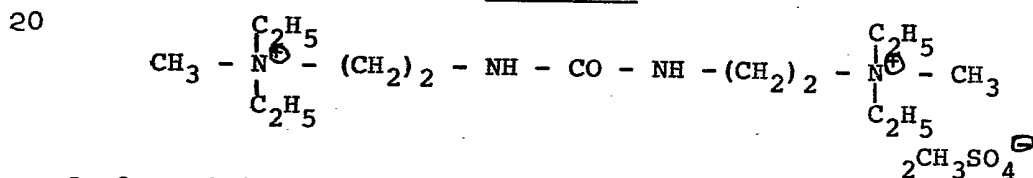
ANALYSE :

Trouvé : Br[⊖] : 2,77 milliéquivalents/gramme

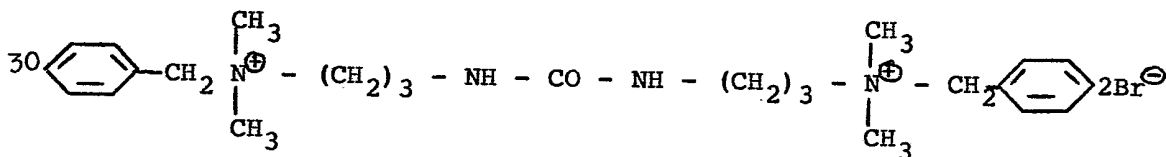
15 ammonium quaternaire : 2,82 milliéquivalents/gramme

Théorie : 2,75 milliéquivalents/gramme.

On obtient dans les conditions opératoires résumées dans le tableau ci-après les composés suivants :

EXEMPLE 2Analyse élémentaire

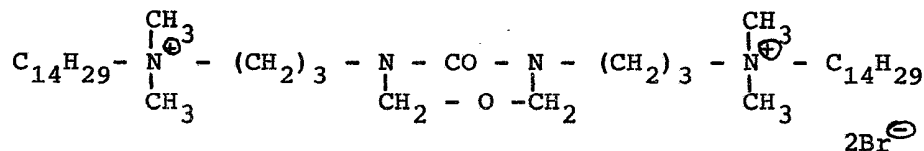
25	C%	H%	N%	S%
Calculé (1H ₂ O)	38,64	8,33	10,6	12,12
Trouvé	39,15	8,40	10,13	12,41

EXEMPLE 3ANALYSE

Trouvé : Br[⊖] : 3,42 milliéquivalents/gramme

35 ammonium quaternaire : 3,44 milliéquivalents/gramme

Théorie : 3,50 milliéquivalents/gramme.

EXEMPLE 4

5

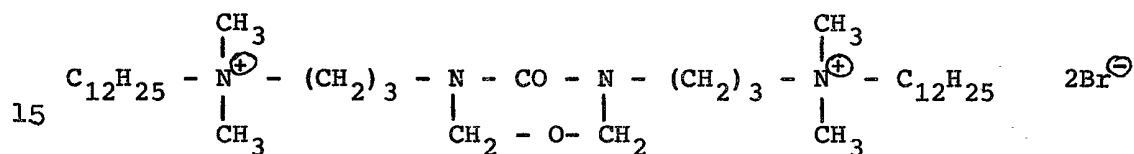
ANALYSE

Point de fusion : ramollissement à partir de 150°C

Trouvé : $\text{Br}^{\ominus}$: 2,51 milliéquivalents/gramme

ammonium quaternaire : 2,62 milliéquivalents/gramme

10 Théorie : 2,42 milliéquivalents/gramme.

EXEMPLE 5

15

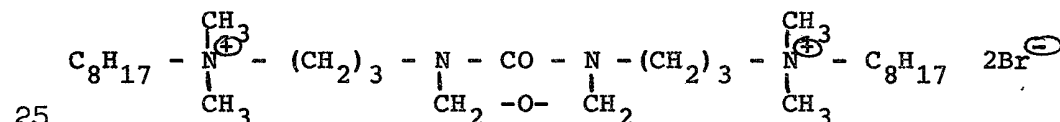
ANALYSE :

Point de fusion : 170°C

Trouvé : $\text{Br}^{\ominus}$: 2,58 milliéquivalents/gramme

20 ammonium quaternaire : 2,58 milliéquivalents/gramme

Théorie : 2,60 milliéquivalents/gramme.

EXEMPLE 6

25

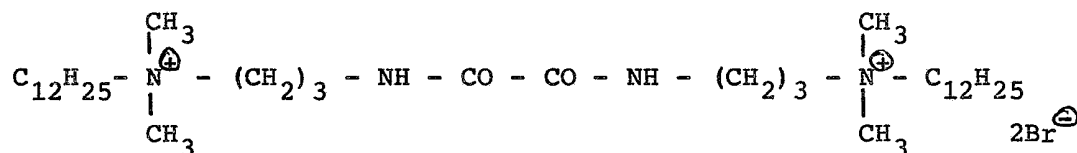
ANALYSE :

Point de fusion : 140°C

Trouvé : $\text{Br}^{\ominus}$: 3,07 milliéquivalents/gramme

ammonium quaternaire : 3,05 milliéquivalents/gramme

30 Théorie : 3,04 milliéquivalents/gramme.

EXEMPLE 7

35

ANALYSE

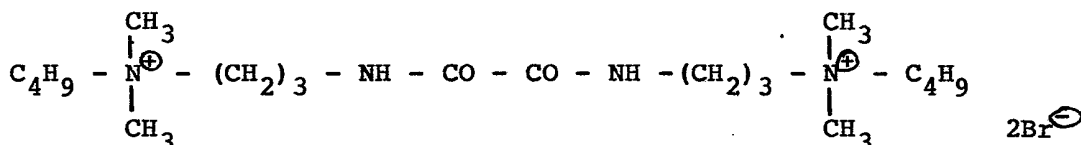
Point de fusion : 204°C

Trouvé : $\text{Br}^{\ominus}$: 2,62 milliéquivalents/gramme

ammonium quaternaire : 2,64 milliéquivalents/gramme

Théorie : 2,65 milliéquivalents/gramme.

5

EXEMPLE 8

10

ANALYSE

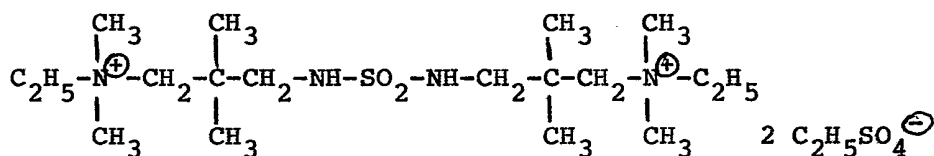
Point de fusion : 152°C

Trouvé : $\text{Br}^{\ominus}$: 3,76 milliéquivalents/gramme

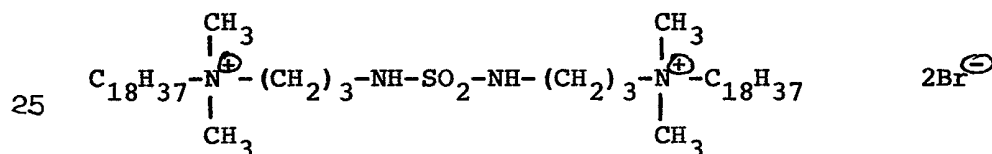
ammonium quaternaire : 3,76 milliéquivalents/gramme

Théorie : 3,76 milliéquivalents/gramme.

15

EXEMPLE 9

20

ANALYSESpectre de RMN ^1H compatible avec la structure proposée.EXEMPLE 10

25

ANALYSE

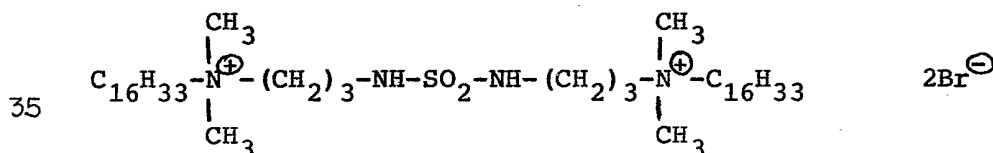
Point de fusion : 130°C

Trouvé : $\text{Br}^{\ominus}$: 2 milliéquivalents/gramme

30

ammonium quaternaire : 2,13 milliéquivalents/gramme

Théorie : 2,14 milliéquivalents/gramme.

EXEMPLE 11

35

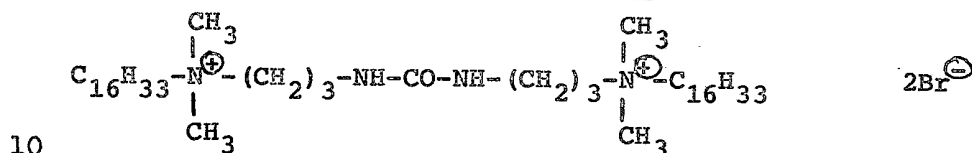
ANALYSE

Point de fusion : 130°C

Trouvé : Br[⊖] : 2,30 milliéquivalents/gramme

ammonium quaternaire : 2,26 milliéquivalents/gramme

5 Théorie : 2,28 milliéquivalents/gramme.

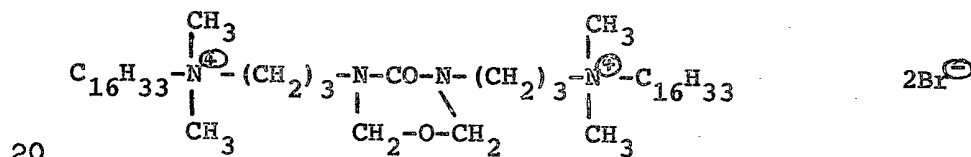
EXEMPLE 12ANALYSE

Point de fusion : 110°C

Trouvé : Br[⊖] : 2,42 milliéquivalents/gramme

ammonium quaternaire : 2,36 milliéquivalents/gramme

15 Théorie : 2,38 milliéquivalents/gramme.

EXEMPLE 13ANALYSE

Point de fusion : 170°C

Trouvé : Br[⊖] : 2,28 milliéquivalents/gramme

ammonium quaternaire : 2,25 milliéquivalents/gramme

25 Théorie : 2,27 milliéquivalents/gramme.

Conditions de préparation
des composés décrits dans les exemples n° 2 à 13

Ex. N°	Rapport Agent quaternisant	Quantité d'acé- tone utilisée en cm ³ par mole d'a- mine	Temps de réaction au reflux de l'acé- tone en heures
	Diamine ditertiaire		
5	2	1875	1
	2,24	2000	4
	2,5	2000	22
	2,5	2000	14
	2	2500	33
10	2	6000	56
	2	3300	20
	2,02	4650	105
	2	3750	22
	2,2	3750	32
15	2,5	4500	19
	2,5	2500	31
20	2,5		

Les exemples non limitatifs ci-après illustrent des compositions cosmétiques conformes à l'invention.

EXEMPLE 14

SHAMPOOING

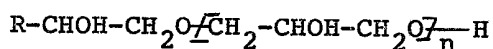
5 On prépare la composition suivante :

Composé de l'exemple 1 0,5 g (en M.A.)

Tensio-actif non ionique à base d'al-
cool laurique polyglycérolé (4,2 moles)
de formule statistique :



Tensio-actif non ionique de formule :



R = mélange de radicaux alcoyle C_9-C_{12}

15 $n = 3,5$ valeur statistique 10,0 g (en M.A.)

Diéthanolamide laurique 2,0 g (en M.A.)

Eau q.s.p. 100 g

Le pH est ajusté à 7,1 avec HCl. On applique environ 10 cm³ de ce shampoing sur une chevelure préalablement mouillée.

20 On masse légèrement. On rince à l'eau et on effectue une deuxième application, on masse énergiquement pour obtenir une mousse abondante, on laisse poser quelques minutes et on rince.

Les cheveux mouillés se démêlent facilement. Les cheveux
25 séchés sont brillants, doux au toucher, légers, nerveux et ont de la tenue et du gonflant.

EXEMPLE 15

SHAMPOOING

On prépare la composition suivante :

30 Composé de l'exemple 4 0,3 g (en M.A.)

Dehyton AB 30 10,0 g

Aromox C.12 3,0 g (en M.A.)

Diéthanolamide de coprah 2,0 g (en M.A.)

Eau q.s.p. 100 g

35 Le pH est ajusté à 7,4 avec NaOH. Après une application sur cheveux comme indiqué dans l'exemple 14, on obtient des résultats similaires.

EXEMPLE 16SHAMPOOING

On prépare la composition suivante :

- Composé de l'exemple 5 0,9 g (en M.A.)
- 5 Tensio-actif non-ionique de formule :
- $$R-CHOH-CH_2O-\overline{CH_2}CHOH-CH_2-O\overline{CH_2}-H$$
- R = mélange de radicaux alcoyle en C₉-C₁₂
- n = 3,5 valeur statistique 12,0 g (en M.A.)
- Polysorbate 20 8,0 g (en M.A.)
- 10 Eau q.s.p. 100 g

Le pH est ajusté à 6 avec NaOH. Après application sur les cheveux comme indiqué dans l'exemple 14, on constate des résultats analogues.

EXEMPLE 17SHAMPOOING

- 15 On prépare la composition suivante :
- Composé de l'exemple 2 0,4 g (en M.A.)
- Alcoyl (C₁₂-C₁₄) éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles d'O.E. à
- 25% M.A. 25 g
- 20 Miranol C2M (solution à 40% de M.A.) 5,0 g
- Diéthanolamide de coprah 2,0 g (en M.A.)
- Eau q.s.p. 100 g

- 25 Le pH est ajusté à 8,1 avec de l'acide lactique. Après application sur cheveux mouillés, comme indiqué dans l'exemple 14, on obtient les mêmes résultats.

EXEMPLE 18SHAMPOOING

On prépare la composition suivante :

- 30 Composé de l'exemple 3 3 g (en M.A.)
- Tensio-actif non ionique à base d'alcool laurique polyglycérolé (4,2 moles) de formule statistique :
- $$C_{12}H_{25}-\overline{OCH_2}-CH-\overline{CH_2}-OH$$
- 10 g (en M.A.)
- 35 Alcool laurique polyéthoxylé à 12 moles d'O.E. 5 g (en M.A.)

19

Lipoprotéol LCO	24 g
Eau q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 7 avec de l'acide lactique. Après application sur cheveux mouillés comme indiqué dans l'exemple 5 14, on obtient des résultats similaires.

EXEMPLE 19SHAMPOOING

On prépare la composition suivante :

Composé de l'exemple 7	2 g (en M.A.)
10 Maypon 4 CT	32 g
Polysorbate 20	8 g (en M.A.)
Eau q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 7,6 avec de la triéthanolamine.

Après application sur cheveux mouillés comme indiqué dans 15 l'exemple 14, on constate l'obtention de résultats similaires.

EXEMPLE 20SHAMPOOING

On prépare la composition suivante :

Composé de l'exemple 9	2,5 g (en M.A.)
20 Miranol C2 M (solution à 40% de M.A.)	13,0 g
Sandopan CTC AC	8,9 g
Eau q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 7 avec de la triéthanolamine.

Après application sur cheveux mouillés comme indiqué dans 25 l'exemple 14, on constate des résultats similaires.

EXEMPLE 21SHAMPOOING

On prépare la composition suivante :

Composé de l'exemple 6	1,5 g (en M.A.)
30 Lauryl éther sulfate de sodium à 30% M.A.	20,0 g
Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) éther sulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles d'O.E. à 25% M.A.	10,0 g
35 NaCl	1,5 g
Eau q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 8,1 avec NaOH. Après application sur cheveux mouillés comme indiqué dans l'exemple 14, on constate des résultats analogues.

EXEMPLE 22LOTION A RINCER

5

On prépare la composition suivante :

Composé de l'exemple 5	2,5 g
Alcool cétylique	5,0 g
Alcool cétylstéarylique à 15 moles O.E.	3,0 g
10 Cellosize QP 4400 H	0,4 g
Ammonyx 27	2,0 g
Eau q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 6,2 avec NaOH.

Après lavage des cheveux avec un shampoing, rinçage et
15 essorage, on applique sur les cheveux propres la lotion ci-dessus.

On répartit cette lotion convenablement sur toute la che-
velure et après un temps de pose d'environ 10 minutes, on
rince très soigneusement les cheveux. Les cheveux mouillés se
20 démêlent facilement et sont doux au toucher. Les cheveux
séchés sont doux, brillants, légers et non électriques. Ils
ont de la tenue et du gonflant.

EXEMPLE 23LOTION A RINCER

25

On prépare la composition suivante :

Composé de l'exemple 4	1 g
Mélange d'alcools cétylique et stéarylique (50/50)	2 g
Alcool cétylstéarylique à 15 moles	
30 d'O.E.	3 g
Cellosize QP 4400 H	0,8 g
Ammonyx 4002	1,5 g
Eau q.s.p.	100 g

Le pH est ajusté à 5,3 avec de la triéthanolamine.

35

Après application sur des cheveux propres mouillés comme
indiqué dans l'exemple 22, on constate des résultats simi-
laires.

EXEMPLE 24GEL POUR TEINTURE D'OXYDATION

On prépare la composition suivante :

	Lauryl sulfate de triéthanolamine à 40% de M.A.	2,5 g
5	Eutanol G	7,5 g
	Diéthanolamide oléique	7,0 g
	Mergital OC 30	3,0 g
	Composé de l'exemple 8	2,5 g
	Acide oléique	20,0 g
10	Alcool benzylique	10,0 g
	Alcool éthylique 96°	10,0 g
	Ammoniaque à 22° Bé	18 ml
	Sulfate de N,N-bis-(2-hydroxyéthyl)para-phénylènediamine	1 g
15	p-aminophénol	0,4 g
	Résorcine	0,15 g
	m-aminophénol	0,10 g
	Alpha naphtol	0,40 g
	Hydroquinone	0,10 g
20	Acide éthylène diamine tétracétique	0,24 g
	Bisulfite de sodium (d = 1,32)	1 ml
	Eau q.s.p.	100 g

On mélange dans un bol 30 g de ce support avec 30 g d'eau oxygénée à 20 volumes. On obtient un gel consistant agréable à

25 l'application et qui adhère bien aux cheveux.

On l'applique à l'aide d'un pinceau.

On laisse poser 30 à 40 minutes et on rince.

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

30 nerveux, il a du corps (du volume); le toucher est soyeux et le démêlage facile.

On obtient une nuance blond foncé cendré.

EXEMPLE 25GEL POUR TEINTURE D'OXYDATION

35 On prépare la composition suivante :

Tensio-actif non-ionique de formule :

	R - $O\text{---}\overline{C}_2H_3O(CH_2OH)\overline{C}_2H$	R = reste oléique	20 g
	Tensio-actif non ionique de formule :		
	R - $O\text{---}\overline{C}_2H_3O(CH_2OH)\overline{C}_4H$	R = reste oléique	20 g
	Diéthanolamide oléique		12 g
5	Composé de l'exemple 3		3 g
	Alcool éthylique à 96°		12 g
	Butylglycol		1 g
	Propylène glycol		2 g
	Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine		
10	pentacétique (40% M.A.)		2,5 g
	Ammoniaque à 22° Bé		9 ml
	Dichlorhydrate d'amino-1 (méthoxy-2 éthyl)		
	amino-4 benzène		1,6 g
	p-aminophénol		0,3 g
15	Résorcine		0,2 g
	m-aminophénol		0,25 g
	N-(2-hydroxyéthyl)amino-5 méthyl-2 phénol		0,02 g
	Dichlorhydrate de (hydroxy-2 éthyloxy)-1		
	diamino-2,4 benzène		0,02 g
20	Bisulfite de sodium (d = 1,32)		1 ml
	Eau q.s.p.		100 g
	On mélange dans un bol 30 g de ce support avec 30 g d'eau oxygénée à 20 volumes.		
	On obtient un gel agréable à l'application et qui adhère		
25	bien aux cheveux.		
	On l'applique à l'aide d'un pinceau.		
	On laisse poser 30 à 40 minutes et on rince.		
	Le cheveu se démêle facilement. Le toucher est soyeux. On obtient une nuance châtain clair cendré.		

EXEMPLE 26

30

CREME DE SOIN DU CHEVEU

On prépare la composition suivante :

	Alcool cétylique	17 g
	Cétyl stéaryl sulfate de sodium	6 g
35	Alcool cétylstéarylique à 15 O.E.	4 g
	Alcool oléique	4 g
	Composé de l'exemple 4	2 g
	Eau q.s.p.	100 g

On applique 30 à 50 g de cette crème sur des cheveux propres, humides et essorés en prenant soin de bien imprégner la chevelure.

On laisse poser 15 minutes et l'on rince.

- 5 Le cheveu mouillé se démêle facilement et a un toucher doux.

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque. Les cheveux séchés se démêlent facilement et ont un toucher soyeux. Ils sont brillants et nerveux.

10

EXEMPLE 27

GEL ECLAIRCISSANT

On prépare la composition suivante :

	Eutanol G	8 g
	Lauryl sulfate de triéthanolamine à 40% de M.A.	3 g
15	Diéthanolamide oléique	6 g
	Amide de suif hydrogéné à 50 moles O.E.	3,5 g
	Acide oléique	18 g
	Composé de l'exemple 2	3 g
	Alcool éthylique à 96°	15 g
20	Propylène glycol	12 g
	Ammoniaque à 22° Bé	16 ml
	Acide éthylène diamine tétracétique vendu sous le nom de TRILON B	0,3 g
	Eau q.s.p.	100 g

- 25 On mélange dans un bol avant utilisation 40 g de cette formule avec 40 g d'eau oxygénée à 30 volumes.

On obtient un gel agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux. On laisse poser 30 à 45 minutes et l'on rince.

- 30 Le cheveu mouillé se démêle facilement, le toucher est soyeux. Après séchage il est brillant, le toucher est soyeux, le démêlage est facile.

Sur cheveux châtain foncé on obtient, après décoloration, un blond foncé.

35

EXEMPLE 28

LOTION RESTRUCTURANTE

On mélange avant utilisation :

0,3 g de diméthylol éthylène thiourée avec 20 ml d'une solution contenant :

Composé de l'exemple 9	1,5 g
eau q.s.p.	100 g

5 HCl q.s.p. pH 2,7

On applique le mélange sur des cheveux lavés et essorés, avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est doux.

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

10 Les cheveux sont brillants, faciles à démêler et ont un toucher soyeux.

EXEMPLE 29

LOTION DE MISE EN PLIS

Polyvinylpyrrolidone VA S 630 de GAF	1,5 g
15 Compose de l'exemple 4	1 g
Alcool éthylique q.s.p.	15°
Eau q.s.p.	100 ml

On applique cette composition sur des cheveux propres et mouillés. On fait la mise en plis et on sèche. Les cheveux

20 sont brillants, ont de la tenue et du gonflant. Ils sont doux au toucher et se démêlent facilement.

EXEMPLE 30

COMPOSITION DE PERMANENTE

LIQUIDE REDUCTEUR

25 Acide thioglycolique	8 g
Ammoniaque q.s.p.	Neutralisation
Bicarbonate d'ammonium	7 g
Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique	0,2 g
30 Ether oléique polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène	1 g
Composé de l'exemple 1	2 g
Parfum	0,3 g
Eau déionisée q.s.p.	100 ml

35 FIXATEUR

Eau oxygénée q.s.p.	8 volumes
Agents stabilisants	0,2 g

	Nonyl phénol polyoxyéthyléné à 9 moles	
	d'oxyde d'éthylène	1 g
	Parfum	0,3 g
	Acide citrique q.s.p.	pH 3
5	Eau déionisée q.s.p.	100 ml

On applique le liquide réducteur sur cheveux mouillés et enroulés. On laisse agir 5 à 30 minutes, on rince et on procède à l'application du fixateur. On laisse agir 5 à 30 minutes et on rince à nouveau. Les cheveux ainsi traités sont doux au toucher et faciles à démêler.

EXEMPLE 31

COMPOSITION DE PERMANENTE

LIQUIDE REDUCTEUR

	Acide thioglycolique	5 g
15	Bicarbonate d'ammonium	8,5 g
	Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique	0,2 g
	Hydrolysate de protéines	1 g
	Ether oléique polyoxyéthyléné à 20 moles	
20	d'oxyde d'éthylène	1 g
	Parfum	0,3 g
	Eau déionisée q.s.p.	100 ml

FIXATEUR

	Eau oxygénée q.s.p.	8 volumes
25	Agents stabilisants	0,2 g
	Nonylphénol polyoxyéthyléné à 9 moles	
	d'oxyde d'éthylène	1 g
	Composé de l'exemple 1	1 g
	Acide citrique q.s.p.	pH 3
30	Parfum	0,3 g
	Eau déionisée q.s.p.	100 ml

En procédant de la même façon que dans l'exemple 30, on constate après le traitement de permanente des résultats analogues.

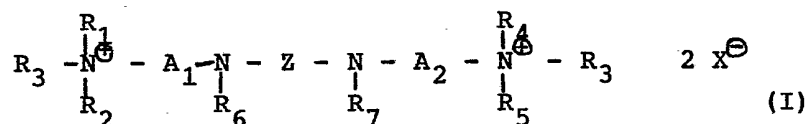
Les noms commerciaux utilisés dans les exemples sont explicités ci-après.

- 5 DEHYTON AB 30 Hydroxyde d'alcoyl C_{12} - C_{18} diméthyl carboxyméthyl ammonium à 30% vendu par la Société HENKEL
- AROMOX C12 Oxyde de bis-(hydroxyéthyl-2) amine de coprah en solution dans un mélange eau/isopropanol (50/50) et vendu par la Société. AKZO.
- 10 POLYSORBATE 20 Monolaurate de polyoxyéthylène 20 sorbitan vendu par la Société ATLAS.
- MIRANOL C2M Dérivé cycloimidazolinique à 40% M.A. de formule :
- 15
- $$\begin{array}{c}
 \text{C}_{11}\text{H}_{23} - \text{C} - \text{N}^+ \\
 \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \text{CH}_2 - \text{COONa} \\
 \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OCH}_2 - \text{COO}^-
 \end{array}$$
- 20 LIPOPROTEOL LCO vendu par la Société MIRANOL
- Sels mixtes de sodium et de triéthanolamine de lipoaminoacides obtenus par combinaison de l'acide laurique avec des acides aminés issus de l'hydrolyse totale de collagène.
- 25 Produit à 22% de M.A. vendu par la Société RHONE POULENC.
- MAYPON 4 CT Sel de triéthanolamine du produit de condensation d'acide de coprah et d'hydrolysat de protéine animale. Produit à 40% de M.A.
- 30 SANDOPAN CTC AC vendu par la Société STEPAN.
- Acide trideceth-7 carboxylique de formule :
- $$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2 - \text{CH}_2)_6 - \text{OCH}_2 - \text{COOH}$$
- à 90% de M.A. vendu par la Société SANDOZ.
- 35 CELLOSIZÉ QP 4400H Hydroxyéthylcellulose vendue par la Société UNION CARBIDE.

AMMONYX 27	Chlorure de monoalkyltriméthyl ammonium (alkyl = radical suif) vendu par la Société FRANCONYX.
AMMONYX 4002	Chlorure de stéaryl diméthylbenzylammonium vendu par la Société FRANCONYX.
5 EUTANOL G	2-octyldodécanol commercialisé par la Société HENKEL.
MERGITAL OC 30	Alcool oléocétylique à 30 moles O.E. commercialisé par la Société HENKEL.

REVENDICATIONS

1. Composition pour le traitement des matières kérati-
niques et des matières textiles naturelles non kératiniques ou
synthétiques, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans
5 un milieu approprié pour le traitement de ces matières au
moins un dérivé bis-ammonium quaternaire ayant pour formule :



- 10 dans laquelle R_1 , R_2 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents
et désignent des restes alkyle inférieur ou hydroxyalkyle
inférieur,

- R_3 est un radical alkyle, cycloalkyle, alkényle, hydroxy-
alkyle, aralkyle éventuellement substitué, contenant au maxi-
15 mum 20 atomes de carbone,

A_1 et A_2 , identiques ou différents, représentent des radicaux
alkylène ou arylène éventuellement substitués et pouvant
contenir jusqu'à 20 atomes de carbone,

$Z = -SO_2-$ ou $\{ CO \}_p$ avec $p = 1$ ou 2 et

- 20 R_6 et R_7 , identiques ou différents, sont des atomes d'hydro-
gène ou des radicaux alkyle inférieur ou bien lorsque
 $Z = \{ CO \}_p$ avec $p = 1$, R_6 et R_7 peuvent former ensemble un
groupement :



25 R_8 et R_9 étant des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle
inférieur,

X^- désignant un anion minéral ou organique dérivé d'acides à
bas poids moléculaire.

- 30 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par
le fait que R_1 , R_2 , R_4 et R_5 désignent un reste alkyle infé-
rieur, de préférence méthyle ou éthyle.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caracté-
risée par le fait que R_3 désigne un radical alkyle, de préfé-
35 rence en C_8 à C_{18} .

4. Composition selon l'une quelconque des revendications
1 à 3, caractérisée par le fait que A_1 et A_2 désignent un
radical alkylène, de préférence éthylène ou triméthylène.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, destinée à être utilisée pour le traitement des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, sous forme
5 de crème, de gel, d'émulsion, de poudre ou de produit conditionné en aérosol et qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant cosmétique tel que notamment les agents de surface non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, les huiles ou les cires animales, minérales, végétales ou syn-
10 thétiques, les alcools gras, les résines anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, les émulsifiants, les filtres solaires, les solvants organiques, les épaississants, les opacifiants, les conservateurs, les parfums, les colorants, les nacrants, les séquestrants, les anti-oxydants, les agents
15 de modification du pH, les réducteurs, les électrolytes, les oxydants, les substances naturelles, les dérivés protéiniques, les agents antiséborrhéiques ou antipelliculaires, les agents de restructuration, les substances actives pouvant avoir une action au niveau du traitement, du soin ou de la protection
20 des cheveux.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle constitue un shampooing comprenant en milieu aqueux au moins un agent de surface anionique, non ionique, amphotère ou leurs mélanges, dans des proportions de 2 à 50%
25 en poids, et au moins un composé de formule (I).

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent de surface cationique.

8. Composition selon la revendication 5, caractérisée par
30 le fait qu'elle constitue une composition tinctoriale d'oxydation contenant au moins un composé de formule (I) et des précurseurs de colorants par oxydation, éventuellement des coupleurs et/ou des colorants directs, en milieu basique.

9. Composition selon la revendication 5, caractérisée par
35 le fait qu'elle constitue une composition tinctoriale destinée à la coloration directe, contenant au moins un composé de formule (I) et au moins un colorant direct choisi parmi les

dérivés nitrés de la série benzénique, les colorants azoïques, anthraquinoniques, les indamines, indoanilines ou indophénols.

10. Composition selon la revendication 5, destinée à être utilisée dans des traitements de permanente, caractérisée par le fait qu'au moins l'une des compositions réductrice ou oxydante contient au moins un composé de formule (I).

11. Composition selon la revendication 5, destinée à être utilisée pour la décoloration, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé de formule (I) et un agent de décoloration.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé bis-ammonium quaternaire de formule (I) dans des proportions de 0,01 à 10% en poids et de préférence de 0,1 à 5% en poids.

13. Procédé de traitement des matières kératiniques et des matières textiles naturelles non kératiniques ou synthétiques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces matières une quantité suffisante d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes et qu'après un temps de pose de 1 à 30 minutes, on rince éventuellement.