

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 19.01.90.

⑯ Priorité :

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.07.91 Bulletin 91/30.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : *Société Anonyme dite: L'OREAL — FR.*

⑵ Inventeur(s) : *Dubief Claude et Dupuis Christine.*

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : *Cabinet Nony & Cie Conseils en Brevets d'Invention.*

⑸ **Composition cosmétique réductrice pour la permanente des cheveux, à base de N-acétylcystéamine et d'un polymère cationique, et son utilisation dans un procédé de déformation permanente des cheveux.**

⑹ Composition cosmétique réductrice, contenant une association d'un agent réducteur et d'un polymère cationique, L'agent réducteur est la N-acétylcystéamine et le polymère cationique est un copolymère de 45 à 99,5 moles % de N-vinylpyrrolidone et de 55 à 0,5 moles % d'acrylate ou méthacrylate de dialkyle (C₁-C₄) aminoalkyle (C₁-C₁₈) non quaternisé.

Utilisation de la composition dans un procédé de déformation permanente des cheveux à froid.

FR 2 657 254 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique réductrice pour permanente des cheveux à base de N-acétylcystéamine et d'un polymère cationique et son utilisation dans un procédé de déformation permanente des cheveux à froid.

05 La technique classique pour réaliser la déformation permanente des cheveux consiste à réaliser, dans un premier temps, l'ouverture des ponts disulfures de la kératine à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur (étape de réduction), puis, après avoir de préférence rincé la chevelure, à reconstituer dans un second temps lesdites liaisons disulfures
10 en appliquant, sur les cheveux sous tension, une composition oxydante, (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner aux cheveux la forme définitive désirée. Cette technique permet indifféremment de réaliser soit une ondulation des cheveux soit un défrisage ou décrêpage.

Parmi les agents réducteurs permettant de réaliser le premier
15 temps d'une opération de permanente on utilise généralement des mercaptans tels que l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique ou un mélange de ces acides ainsi que leurs esters par exemple le monothioglycolate de glycérol ou de glycol.

Par ailleurs, il a également été proposé d'utiliser, en tant
20 qu'agent réducteur l'amino-2 éthanethiol ou cystéamine, à la suite des travaux de PURI et al (International Journal of Cosmetic Science 1,59-67,1979).

Ces agents réducteurs ayant un effet détériorant sur les cheveux, il a été préconisé de les associer à des polymères cationiques.

25 On a toutefois observé que l'utilisation d'un certain nombre de ces polymères cationiques, associés à la cystéamine, engendrait des compositions réductrices instables dans le temps. Après diverses études, on a constaté de façon tout à fait inattendue et surprenante que ces inconvénients pouvaient être résolus par l'emploi de N-acétylcystéamine et
30 d'une classe particulière de copolymères cationiques, à base de N-vinylpyrrolidone et d'acrylate ou méthacrylate de dialkyle (C_1-C_4) aminoalkyle (C_1-C_{18}), non quaternisés. Les compositions réductrices se sont montrées être particulièrement stables et permettaient d'obtenir des permanentes d'excellente qualité présentant notamment une bonne tenue avec
35 une frisure plus durable dans le temps.

En outre, il s'est avéré que ces compositions réductrices étaient exemptes d'odeur ce qui est particulièrement recherché non seulement pour les personnes subissant une opération de permanente des cheveux mais également pour les personnes qui les effectuent.

Enfin les compositions réductrices selon l'invention permettent d'obtenir un meilleur effet traitant des pointes des cheveux.

La bonne stabilité des compositions réductrices selon l'invention permet donc de remédier aux inconvénients des compositions de l'art antérieur qui le plus souvent devaient être réalisées au moment de l'emploi, par mélange de l'agent réducteur d'une part et du polymère cationique d'autre part, ceux-ci étant conditionnés séparément.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique réductrice pour réaliser une déformation permanente des cheveux à froid, contenant une association d'un agent réducteur et d'un polymère cationique, l'agent réducteur étant la N-acétylcystéamine et le polymère cationique un copolymère de 45 à 99,5 moles % de N-vinylpyrrolidone et de 55 à 0,5 moles % d'acrylate ou méthacrylate de dialkyle (C₁-C₄) aminoalkyle (C₁-C₁₈) non quaternisé.

Selon l'invention on utilise la N-acétylcystéamine à une concentration comprise entre 0,1 et 15% en poids, de préférence entre 3 et 8% en poids par rapport au poids total de la composition réductrice.

Parmi les copolymères cationiques, répondant à la définition ci-dessus, on préfère utiliser selon l'invention les copolymères de 80 à 99,5 moles % de N-vinylpyrrolidone et de 0,5 à 20 moles % de méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

Parmi ces derniers, ceux tout particulièrement préférés sont les copolymères vendus par la Société GAF sous les dénominations commerciales de "Copolymer 845", "Copolymer 937" et "Copolymer 958" ; le "Copolymer 845" étant tout particulièrement préféré.

Les caractéristiques de ces copolymères cationiques, à base de N-vinylpyrrolidone et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, sont les suivantes :

"Copolymer 845"
poids moléculaire moyen = 10⁶
vendu sous forme d'une solution aqueuse à 20% en poids

"Copolymer 937"
poids moléculaire moyen = 10⁶
vendu sous forme d'une solution aqueuse à 20% en poids

"Copolymer 958"
poids moléculaire moyen = 10⁵
vendu sous forme d'une solution alcoolique à 50% en poids.

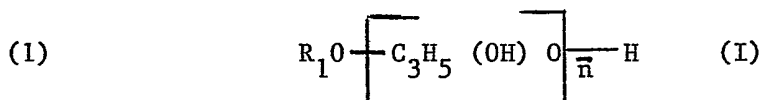
Dans les compositions réductrices selon l'invention la concentration en copolymère cationique tel que défini ci-dessus, est

généralement comprise entre 0,1 et 3% en poids et de préférence entre 0,5 et 2% (exprimé en matière active) par rapport au poids total de la composition réductrice.

05 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la N-acétylcystéamine peut-être associée à de la cystéine ou de la N-acétylcystéine et dans ce cas ces dernières sont présentes dans la composition à une concentration comprise entre 0,1 et 10% en poids et de préférence entre 1,5 et 8% en poids.

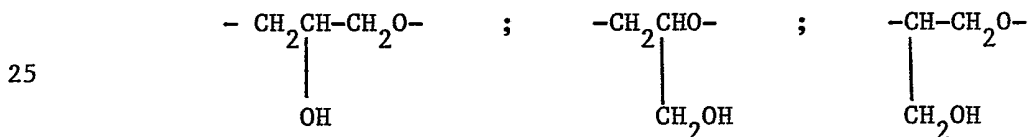
10 De façon préférentielle la composition réductrice contient également au moins un agent tensioactif de type nonionique, anionique ou amphotère mais de préférence du type nonionique et plus particulièrement un tensioactif nonionique poly (hydroxypropyléther).

15 Parmi les agents tensio-actifs non ioniques poly (hydroxypropyléther) on peut notamment mentionner les composés des formules (I) à (III) ci-après et/ou les composés préparés selon les procédés décrits dans les paragraphes (3) et (4) ci-dessous :



20 dans laquelle :

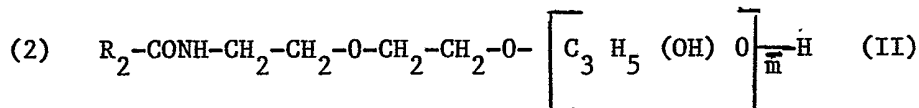
le motif divalent $-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{O}-$ représente les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :



30 R_1 représente un radical ou mélange de radicaux alkyles contenant de 10 à 14 atomes de carbone et n est un nombre entier ou décimal statistique de 2 à 10 et de préférence de 3 à 6.

Les composés de formules (I) ci-dessus particulièrement préférés sont ceux dans lesquels soit R_1 représente le radical $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ et $n = 4,2$; soit R_1 représente un mélange de radicaux alkyles en $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ et $n = 3,75$.

35 Ces composés de formule (I) sont décrits dans le brevet français n° 1.477.048.

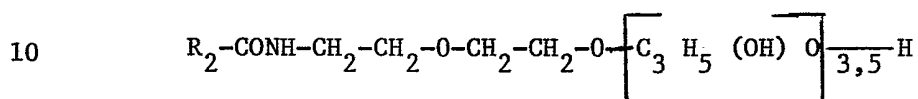


dans laquelle :

le motif divalent $-C_3 H_5 (OH) O-$ a la même signification que ci-dessus pour la formule (I),

05 R_2 représente un radical ou un mélange de radicaux alkyles et/ou alkényles ayant de 11 à 17 atomes de carbone et m désigne un nombre entier ou décimal statistique de 1 à 5, de préférence 1,5 à 4.

Parmi ces composés de formule (II) on préfère tout particulièrement le composé ayant la formule suivante :

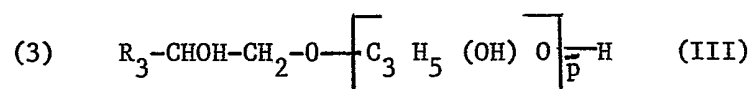


dans laquelle :

15 le motif divalent $-C_3 H_5 (OH) O-$ a la même signification que ci-dessus pour la formule (I),

R_2 représente un mélange de radicaux alkyles et alkényles choisis parmi les radicaux $C_{11} H_{23}$ ou $C_{13} H_{27}$ et les radicaux dérivés des acides gras du coprah et de l'acide oléique.

20 Ces composés de formule (II) sont plus particulièrement décrits dans le brevet français n° 76-31975 (2.328.763).



25

dans laquelle :

le motif divalent $-C_3 H_5 (OH) O-$ a la même signification que ci-dessus pour la formule (I),

30 R_3 désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique, arylaliphatique, ayant de préférence de 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques représentant en particulier des chaînes alkyles ayant de 1 à 6 groupements éther, thioéther et/ou hydroxyméthylène et p est un nombre statistique compris entre 1 et 10 inclus.

35 Ces composés sont préparés par condensation en catalyse alcaline, de 2 à 10 et de préférence de 2,5 à 6 moles de glycidol sur un alpha-diol ou un mélange d'alpha-diols en $C_{10}-C_{14}$, à la température de 120-180°C et de préférence de 140 à 160°C.

40 Selon un mode particulier de réalisation, on préfère les composés préparés par condensation en catalyse alcaline de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alpha-diols ayant de 10 à 14 atomes de carbone.

Ces composés de formule (III) sont obtenus selon le procédé décrit dans le brevet français n° 71-17206 (2.091.516).

05 (4) Composés préparés par condensation, en catalyse acide, de 2 à 10 et de préférence de 2,5 à 6 moles de glycidol par mole d'alcool ou d'alpha-diol contenant 10 à 14 atomes de carbone à une température de 50 à 120°C, le glycidol étant ajouté lentement à l'alcool ou à l'alpha-diol.

10 Parmi ces composés, celui obtenu par condensation de la monochlorhydrine (2,5 moles) en présence de soude sur le dodécanediol-1,2 est particulièrement préféré.

Ces composés sont préparés selon le procédé décrit dans le brevet français n° 72-40822 (2.169.787).

15 (5) Composés de poly (hydroxypropyléther) préparés par poly-addition de monochlorhydrine du glycérol sur un composé organique poly hydroxylé en présence d'une base forte, par élimination au fur et à mesure de l'eau par distillation.

Ces composés sont plus particulièrement décrits dans le brevet français n° 84-19267 (n° 2.574.786).

20 Lorsque les compositions selon l'invention contiennent au moins un agent tensioactif, celui-ci est généralement présent à une concentration comprise entre 0,5 et 10% en poids et de préférence entre 2 et 6% par rapport au poids total de la composition.

25 Les compositions réductrices, sont essentiellement aqueuses, et se présentent sous forme d'une lotion, épaissie ou non, d'une crème ou d'un gel. Le pH de ces compositions varie entre 5 et 10 et de préférence entre 6,5 et 9,5.

30 On peut utiliser comme agent acidifiant un acide tel que l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique ou l'acide citrique et comme agent alcalinisant un composé choisi parmi l'ammoniaque, la mono, di, ou triéthanolamine, les carbonates ou bicarbonates alcalins ou d'ammonium.

35 Les compositions réductrices selon l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants cosmétiques conventionnels utilisés dans les permanentes pour cheveux tels que par exemple un agent adoucissant, un agent opacifiant, un agent séquestrant, un agent traitant, un parfum et/ou un colorant.

40 La présente invention a également pour objet un procédé d'ondulation des cheveux dans lequel on applique une composition réductrice telle que définie ci-dessus sur des cheveux mouillés préalablement enroulés

sur des rouleaux ayant de 4 à 20 mm. de diamètre, la composition pouvant, éventuellement être appliquée au fur et à mesure de l'enroulage des cheveux; on laisse ensuite agir la composition réductrice pendant un temps de 5 à 60 min., de préférence de 5 à 30 min. puis on rince abondamment
05 après quoi on applique sur les cheveux enroulés une composition oxydante permettant de reformer les liaisons disulfures de la kératine, pendant un temps de pose de 2 à 10 min. Après avoir enlevé les rouleaux, on rince abondamment la chevelure.

La composition d'oxydation ou oxydante est du type couramment
10 utilisé et contient comme agent oxydant par exemple de l'eau oxygénée, un bromate alcalin, un persel ou un mélange de bromate alcalin et d'un persel.

La concentration en eau oxygénée peut varier de 1 à 10 volumes, mais est de préférence de 8 volumes, la concentration en bromate alcalin est de 1 à 12% et celle en persel de 0,1 à 15% en poids par rapport au
15 poids total de la composition oxydante.

Le pH de la composition oxydante peut varier entre 2 et 8 mais de préférence entre 3 et 6.

L'eau oxygénée peut être stabilisée par exemple par la phénacétine, l'acétanilide, les phosphates mono et trisodiques ou par le
20 sulfate d'hydroxy-8 quinoléine.

Les compositions oxydantes peuvent également contenir des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des opacifiants et éventuellement un copolymère cationique tel que ceux définis ci-dessus pour la composition réductrice.

La présente invention à également pour objet un procédé de défrisage ou de décrêpage des cheveux dans lequel on applique sur les cheveux une composition réductrice selon l'invention, puis l'on soumet les cheveux à une déformation mécanique permettant de les fixer dans leur nouvelle forme, par une opération de lissage des cheveux avec un peigne à
30 large dents, avec le dos d'un peigne ou à la main. Après un temps de pose de 5 à 60 min., en particulier de 5 à 30 min., on procède alors à un nouveau lissage puis on rince soigneusement et on applique la composition oxydante ou fixatrice que l'on laisse agir pendant 2 à 10 min. environ puis on rince abondamment les cheveux.

35 On va maintenant donner à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs exemples de compositions réductrices selon l'invention ainsi que des procédés pour sa mise en oeuvre.

EXEMPLES DE COMPOSITION

EXEMPLE 1:

05 On réalise une ondulation permanente des cheveux en appliquant sur l'ensemble de la chevelure, la composition réductrice suivante :

- N-acétylcystéamine : 8g
- Copolymère de vinylpyrrolidone/méthacrylate de
10 diméthylaminoéthyle en solution aqueuse à 20% en poids vendu par la Société GAF sous la dénomination "Copolymer 845" : 1g
- Cocamidopropyl Bétaine vendue par la Société GOLDSMIDT sous la dénomination "Tégobétaïne HS" : 3g
- Monoéthanolamine qs..... pH 7
- 15 -Colorant qs
- Parfum qs
- Eau qsp..... 100g

20 On enroule les cheveux sur des rouleaux puis on laisse agir la composition pendant un temps de 10 à 20 min. selon la nature des cheveux.

Après rinçage, on applique ensuite sur les cheveux réduits, la composition oxydante suivante :

- Peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse à 200 volumes..... 4,8g
- 25 -Stabilisants : 0,05g
- Sulfate d'hydroxy-8 quinoléïne
- Phénacétine
- Acide citrique qs..... pH 3
- Parfum qs
- 30 -Colorant qs
- Eau qsp..... 100g

35 On laisse agir la composition oxydante pendant un temps de 10 à 15 min., puis on rince les cheveux à l'eau et on enlève alors les rouleaux.

Les cheveux présentent une excellente tenue à la permanente au cours du temps.

Selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1 ci-dessus, on a également réalisé des ondulations permanentes à l'aide des compositions réductrices et oxydantes suivantes :

05 EXEMPLE 2 :

Composition réductrice :

- N-acétylcystéamine: 6g
- 10 -Copolymère de vinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthylaminoéthyle en solution aqueuse à 20% en poids vendu par la Société GAF sous la dénomination "Copolymer 845" ... 0,5g
- Tensio-actif non ionique poly(hydroxypropyléther) préparé par condensation, en catalyse alcaline, de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alphadiols ayant 11 à 14 atomes de carbone, selon le procédé décrit dans le brevet français n° 71.17206 (2.091.516) : 2g
- 15 -Ammoniaque qs..... pH 9
- Parfum qs
- 20 -Colorant qs
- Eau qsp..... 100g

On laisse agir la composition réductrice pendant un temps de 10 à 20min.

25

Composition oxydante :

- Peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse à 200 volumes..... 4,8g
- 30 -Stabilisants : 0,05g
- Sulfate d'hydroxy-8 quinoléïne
- Phénacétine
- Acide citrique qs..... pH 3
- Parfum qs
- Colorant qs
- 35 -Eau qsp..... 100g

On laisse agir la composition oxydante pendant 10 min.

EXEMPLE 3 :

Composition réductrice :

- N-acétylcystéamine : 6g
- N-acétylcystéine..... 6g
- Copolymère de vinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthylamino-éthyle en solution aqueuse à 20 % en poids vendu par la Société GAF sous la dénomination "Copolymer 845"..... 0,8g
- Tensio-actif non ionique poly(hydroxypropyléther) préparé par condensation, en catalyse alcaline, de 3,5 moles de glycidol sur un mélange d'alphadiols ayant 11 à 14 atomes de carbone, selon le procédé décrit dans le brevet français n° 71.17206 (2.091.516)..... 4g
- Ammoniaque qs..... pH 9
- Colorant qs
- Parfum qs
- Eau qsp..... 100g

On laisse agir la composition réductrice pendant un temps de 10 à 20 min.

Composition oxydante :

- Peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse à 200 volumes..... 4,8g
- Stabilisants : 0,05g
- Sulfate d'hydroxy-8 quinoléine,
Phénacétine
- Acide citrique qs..... pH 3
- Parfum qs
- Colorant qs
- Eau qsp..... 100g

On laisse agir la composition oxydante pendant 10 min.

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique réductrice pour réaliser une déformation permanente des cheveux à froid, contenant une association d'un agent
05 réducteur et d'un polymère cationique, caractérisée par le fait que l'agent réducteur est la N-acétylcystéamine et que le polymère cationique est un copolymère de 45 à 99,5 moles % de N-vinylpyrrolidone et de 55 à 0,5 moles % d'acrylate ou méthacrylate de dialkyle (C₁-C₄) aminoalkyle (C₁-C₁₈) non quaternisé.

10 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que la N-acétylcystéamine est présente à une concentration comprise entre 0,1 et 15% en poids et de préférence entre 3 et 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée par le fait que le copolymère cationique est un copolymère de 80 à 99,5 moles % de N-vinylpyrrolidone et de 0,5 à 20 moles % de méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait que la concentration en copolymère cationique est comprise entre 0,1 et 3% en poids et de préférence entre 0,5 et 2% (exprimé en matière active) par rapport au poids total de la composition.

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait que la N-acétylcystéamine est associée à de la cystéine ou de la N-acétylcystéine, ces dernières étant présentes à une concentration comprise entre 0,1 et 10% et de préférence entre 1,5 et 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait que la composition réductrice contient au moins un agent tensioactif de type nonionique anionique ou amphotère.

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée par le fait que l'agent tensioactif est du type nonionique poly (hydroxypropyléther).

35 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisée par le fait que l'agent tensioactif est présent à une concentration comprise entre 0,5 et 10% en poids et de préférence entre 2 et 6% par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait que son pH est compris entre 5 et 10 et de préférence 6,5 et 9,5.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi un agent adoucissant, un agent opacifiant, un agent sequestrant, un agent traitant, un parfum et/ou un colorant.

05 11. Procédé de déformation permanente des cheveux consistant dans une première étape à réduire les liaisons disulfures de la kératine par application sur les cheveux d'une composition réductrice, puis dans une seconde étape à reformer lesdites liaisons par application d'une composition oxydante, caractérisé par le fait que l'étape de réduction est
10 réalisée à l'aide d'une composition cosmétique réductrice telle que revendiquée selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Procédé selon la revendication 11 pour l'ondulation des cheveux, caractérisé par le fait que la composition réductrice est appliquée sur des cheveux mouillés, enroulés sur des rouleaux ayant de 4 à
15 20mm de diamètre.

13. Procédé selon la revendication 11 pour le décrêpage ou le défrisage des cheveux, caractérisé par le fait qu'après application sur les cheveux de la composition réductrice, ceux-ci sont soumis à une opération de lissage à l'aide d'un peigne.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 caractérisé par le fait que l'on laisse agir la composition réductrice pendant un temps compris entre 5 et 60 min.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

FR 9000637
FA 437119

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 299 764 (UNILEVER PLC) * Page 4, lignes 22-42; page 6, exemple 1; page 7, table 1; page 11, revendications 1-7 * ---	1,2,3,9
A	GB-A-2 114 616 (BRISTOL-MYERS CO.) * Page 2, ligne 5 - page 5, ligne 2; revendication 1 * ---	1,2,9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 12, no. 405 (C-539)[3252], 26th octobre 1988; & JP-A-63 146 808 (KAO CORP.) * Résumé * -----	1,2,5
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A 61 K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
08-10-1990		COUCKUYT P. J. R.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)