

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication : **3 104 980**

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

②① N° d'enregistrement national : **19 15116**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/72 (2019.12), A 61 Q 5/00**

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ Composition comprenant une dispersion de particules de polymère dans un milieu non aqueux, un polymère cationique et un polymère anionique.

②② Date de dépôt : 20.12.19.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 25.06.21 Bulletin 21/25.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 06.10.23 Bulletin 23/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL SA — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *RONCHARD GUILLAUME, SOULIE  
VIRGINIE, RIVIERE MATHILDE et VOISIN  
SEBASTIEN.*

⑦③ Titulaire(s) : *L'OREAL SA.*

⑦④ Mandataire(s) :

**FR 3 104 980 - B1**



## Description

### **Titre de l'invention : Composition comprenant une dispersion de particules de polymère dans un milieu non aqueux, un polymère cationique et un polymère anionique**

- [0001] La présente invention concerne une composition, de préférence aqueuse, comprenant au moins une dispersion de particules de polymère stabilisées dans un milieu non aqueux, au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique.
- [0002] La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique, notamment un procédé de coiffage des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre cette composition.
- [0003] La présente invention concerne enfin l'utilisation de cette composition pour le traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, et en particulier pour le coiffage des cheveux, c'est-à-dire la mise en forme et/ou la fixation de la chevelure.
- [0004] Les produits de coiffage sont habituellement utilisés pour construire, structurer la coiffure et lui apporter une tenue. Ils se présentent usuellement sous forme de lotions, gels, mousses, crèmes, ou sprays. Ces compositions comprennent généralement un ou plusieurs polymères filmogènes, ou « polymères fixants », permettant la formation d'un film gainant sur les cheveux et assurant ainsi le maintien de la coiffure et/ou la formation de microsoudures entre les cheveux assurant ainsi la fixation de la chevelure.
- [0005] Ces compositions sont généralement appliquées sur des cheveux mouillés, lesquels sont mis en forme avant d'effectuer un brushing ou un séchage.
- [0006] Pour obtenir un pouvoir fixant satisfaisant et durable, il est connu d'incorporer dans les produits de coiffage des polymères à très haut pouvoir fixant, et/ou d'augmenter la concentration en polymère fixant. Toutefois, l'emploi de tels produits extrêmement fixants entraîne un certain nombre d'inconvénients.
- [0007] Bien que ces produits aient pour objectif d'assurer la fixation et la tenue de la coiffure dans le temps, ils ont généralement tendance à figer la coiffure, en procurant notamment un « effet casque », souvent mal perçu par les utilisateurs.
- [0008] La chevelure ainsi figée présente un toucher sec et rugueux peu apprécié par les consommateurs.
- [0009] Par ailleurs, lorsque les produits de coiffage sont sous forme de mousses, celles-ci peuvent avoir des textures plus ou moins fermes avec une tenue en main limitée. A l'inverse, les textures des gels peuvent être grasses ou collantes et s'avérer difficiles à appliquer sur la chevelure. On recherche également des compositions qui ne laissent

pas de résidus sur les cheveux.

- [0010] Ainsi, il existe un réel besoin de développer des compositions de coiffage qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-avant, *i.e.* qui permettent d'obtenir une fixation durable de la coiffure, avec des effets coiffants persistant toute la journée voire plusieurs jours, tout en conservant un aspect naturel et non figé à la coiffure.
- [0011] Il existe en particulier un besoin de développer des compositions qui apportent de bonnes propriétés de coiffage, notamment en termes de flexibilité et de volume, tout en procurant un toucher cosmétique agréable, notamment un toucher lisse et doux, un visuel net, ni matifiant ni trop brillant. Il est également attendu que les racines des cheveux puissent être décollées, que la chevelure puisse gagner en volume.
- [0012] Il existe aussi un besoin de développer des compositions qui présentent une texture non-collante et non-grasse, facile à appliquer.
- [0013] Le but de la présente invention est également de disposer d'une composition permettant d'obtenir de bonnes propriétés de fixation et de maintien des cheveux, tout en conservant un toucher des cheveux propre, non collant, sans résidus et qui puisse être éventuellement utilisés directement lors de la douche ou du shampooing.
- [0014] La demanderesse a découvert, de manière surprenante, que la combinaison d'une dispersion de particules de polymère, stabilisées dans un milieu non aqueux, d'un polymère cationique et d'un polymère anionique permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant ; notamment d'obtenir une composition de coiffage facile à appliquer et capable de conférer une fixation durable de la coiffure tout en conservant un aspect naturel et non figé, ainsi qu'un toucher lisse et doux.
- [0015] La présente invention a notamment pour objet une composition comprenant :
- [0016] a. une ou plusieurs dispersions de particules d'au moins un polymère, stabilisées par un ou plusieurs agents stabilisants dans un milieu non aqueux,
- b. un ou plusieurs polymères cationiques, et
- c. un ou plusieurs polymères anioniques.
- [0017] La composition de l'invention présente une texture agréable, non-collante et non-grasse, facile à appliquer sur l'ensemble de la chevelure à coiffer. Elle permet en outre d'apporter de la flexibilité et du volume aux cheveux, tout en conservant un aspect naturel et un toucher lisse et doux.
- [0018] Contrairement aux compositions de l'art antérieur, la chevelure ainsi coiffée est maintenue sans être figée, et les effets coiffants conférés par la composition de l'invention sont durables tout au long de la journée, voire plusieurs jours.
- [0019] La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

- [0020] La présente invention porte en outre sur l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour le coiffage, c'est-à-dire la mise en forme et/ou la fixation, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0021] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.
- [0022] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».
- [0023] Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».
- [0024] *Dispersion non aqueuse de particules de polymère*
- [0025] La composition selon la présente invention comprend une ou plusieurs dispersions de particules d'au moins un polymère, stabilisées par un ou plusieurs agents stabilisants dans un milieu non aqueux.
- [0026] Les dispersions utilisables selon l'invention sont constituées de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère, stabilisé en surface par au moins un stabilisant, dans un milieu non aqueux.
- [0027] Ces dispersions peuvent notamment se présenter sous forme de nanoparticules de polymères en dispersion stable dans un milieu non aqueux. Les nanoparticules sont de préférence d'une taille moyenne en nombre comprise entre 5 et 600 nm, plus préférentiellement entre 10 et 500 nm, et mieux encore entre 15 et 450 nm, étant donné qu'au-delà d'environ 600 nm, les dispersions de particules deviennent beaucoup moins stables.
- [0028] Les particules de polymère de la dispersion ont de préférence une taille moyenne en nombre allant de 50 à 500 nm, plus préférentiellement de 75 à 400 nm, et mieux encore de 100 à 250 nm.
- [0029] Notamment, ces particules restent à l'état de particules élémentaires, sans former d'agglomérats, lorsqu'elles sont en dispersion dans lesdits milieux non aqueux.
- [0030] De façon non limitative, les polymères de particules de l'invention peuvent être choisis parmi, les polymères ou copolymères suivants : polyuréthanes, polyuréthanes-acryliques, polyurées, polyurée-polyuréthanes, polyester-polyuréthanes, polyéther-polyuréthanes, polyesters, polyesters amides, polyesters à chaîne grasse, alkydes ; polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques ; copolymères acryliques-silicone ; polyacrylamides ; polymères siliconés, polymères fluorés et leurs mélanges.
- [0031] Les polymères selon l'invention peuvent être des homopolymères ou des copolymères linéaires, branchés, ou même en étoiles. Ils peuvent être statistiques ou

alternés. De préférence, ce sont des copolymères statistiques linéaires.

- [0032] De préférence, le polymère utilisé dans les dispersions de particules selon l'invention est un polymère éthylénique.
- [0033] Par polymère "éthylénique", on entend, au sens de la présente invention, un polymère obtenu par polymérisation d'au moins 2 monomères, identiques ou différents, comprenant une insaturation éthylénique.
- [0034] Ledit polymère éthylénique peut être choisi par l'homme du métier en fonction de ses propriétés. Ces polymères peuvent être en particulier réticulés.
- [0035] Plus particulièrement, ledit polymère éthylénique présente au moins une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à  $-20^{\circ}\text{C}$ , de préférence comprise entre  $-150^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ , notamment entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $-25^{\circ}\text{C}$ , préférentiellement entre  $-95^{\circ}\text{C}$  et  $-30^{\circ}\text{C}$ , voire entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $-35^{\circ}\text{C}$ , et encore mieux entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ .
- [0036] De préférence, le polymère ne présente qu'une température de transition vitreuse.
- [0037] Le polymère peut toutefois présenter plusieurs températures de transition vitreuse, notamment deux Tg; dans ce cas, la Tg la plus basse doit être inférieure à  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- [0038] Dans la présente invention, les Tg (ou température de transition vitreuse) indiquées sont des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs du polymère, que l'on peut trouver dans un manuel de référence, tel que le Polymer Handbook, 3<sup>ème</sup> ed, 1989, John Wiley,.
- [0039] Dans la présente description, on désigne par "monomère de Tg", le monomère dont l'homopolymère a une telle température de transition vitreuse.
- [0040] D'une manière générale, les monomères de Tg inférieure ou égale à  $-20^{\circ}\text{C}$ , peuvent représenter 50 à 100% en poids du poids total des monomères initiaux.
- [0041] Dans un premier mode de réalisation de l'invention, les polymères présents dans la dispersion peuvent être issus de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères de Tg inférieure ou égale à  $-20^{\circ}\text{C}$ , de préférence comprise entre  $-150^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ , notamment entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $-25^{\circ}\text{C}$ , préférentiellement entre  $-95^{\circ}\text{C}$  et  $-30^{\circ}\text{C}$ , voire entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ , et encore  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-45^{\circ}\text{C}$ .
- [0042] Dans ce mode de réalisation, le monomère de Tg inférieure ou égale à  $-20^{\circ}\text{C}$ , ou leur mélange, représente 100% en poids du poids total de monomères initiaux.
- [0043] Dans un second mode de réalisation de l'invention, les polymères présents dans la dispersion peuvent être issus de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères de Tg inférieure ou égale à  $-20^{\circ}\text{C}$ , et d'un ou plusieurs monomères dits additionnels de Tg supérieure à  $-20^{\circ}\text{C}$ , mais présents en une quantité telle que la Tg globale du polymère est inférieure ou égale à  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- [0044] Par exemple, on peut combiner dans le polymère final, un monomère de Tg de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$ , qui peut être présent à raison de 10-20% en poids du poids total de monomères, et un monomère de Tg de l'ordre de  $-50^{\circ}\text{C}$ , qui peut être présent à raison

de 80-90% en poids, de manière à obtenir un polymère ayant une Tg d'environ -40°C à -30°C.

- [0045] Dans ce mode de réalisation, de préférence le monomère additionnel, ou le mélange de tels monomères, peut être présent à raison de 0,01 à 50% en poids, par rapport au poids total des monomères, notamment de 0,1 à 40% en poids, voire de 1 à 30% en poids, ou encore de 5 à 15% en poids. Le monomère de Tg inférieure ou égale à -20°C, ou le mélange de tels monomères, peut alors être présent à raison de 50 à 99,99% en poids, notamment de 60 à 99,9% en poids, voire de 70 à 99% en poids, ou encore de 85 à 95% en poids, par rapport au poids total de monomères.
- [0046] L'homme du métier saura, sur la base de la loi de Fox et de ses connaissances générales, déterminer les quantités maximales de monomère additionnel susceptible d'être présent dans le polymère de la dispersion, de manière à toujours obtenir au final une dispersion de polymère ayant une Tg inférieure ou égale à -20°C.
- [0047] Par ailleurs, le polymère présent dans la dispersion de particules comprend de préférence un ou plusieurs monomères dits hydrophobes tels que définis ci-après.
- [0048] Ainsi, de préférence, le polymère éthylénique selon l'invention comprend 40% à 100% en poids, par rapport au poids total de monomères, notamment de 60 à 99% en poids, voire de 70 à 98% en poids, et encore mieux de 60 à 95% en poids de monomère hydrophobe, seul ou en mélange.
- [0049] Ce ou ces monomères hydrophobes pourront être choisis parmi les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à -20°C et/ou parmi les monomères ayant une Tg supérieure à -20°C.
- [0050] De préférence, le ou les monomères hydrophobes ont une Tg inférieure à -20°C.
- [0051] Par "monomère hydrophobe", on entend au sens de la présente invention un monomère ayant une valeur du logarithme du coefficient de partage apparent octanol-1/eau, aussi appelé log P, supérieure ou égale à 2, par exemple comprise entre 2 et 11, de préférence comprise entre 2,5 et 10, notamment entre 3 et 8, voire entre 3,5 et 5.
- [0052] Les valeurs de log P sont connues et sont déterminées selon un test standard qui détermine la concentration du monomère dans l'octanol-1 et l'eau.
- [0053] Les valeurs peuvent également être calculées à l'aide du logiciel ACD (Advanced Chemistry Development) Software solaris V4.67; elles peuvent également être obtenues à partir de Exploring QSAR : hydrophobic, electronic and steric constants (ACS professional reference book, 1995). Il existe encore un site Internet qui fournit des valeurs estimées (adresse : <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>).
- [0054] Nous indiquons ci-après la valeur du log P de certains monomères usuels, déterminée à l'aide du logiciel ACD :
- [0055]

[Tableaux1]

	acrylate (* acrylamide)	méthacrylate (* méthacrylamide)
méthyl (méth)acrylate	0.793 +/- 0.223	1.346 +/- 0.250
éthyl (méth)acrylate	1.325 +/- 0.223	1.877 +/- 0.250
propyl (méth)acrylate	1.856 +/- 0.223	2.408 +/- 0.250
isopropyl (méth)acrylate	1.672 +/- 0.228	2.224 +/- 0.254
n-butyl (méth)acrylate	2.387 +/- 0.223	2.940 +/- 0.250
isobutyl (méth)acrylate	2.208 +/- 0.228	2.756 +/- 0.254
terbutyl(méth)acrylate	2.022 +/- 0.238	2.574 +/- 0.261
cyclohexyle (méth)acrylate	2.853 +/- 0.226	3.405 +/- 0.252
octyl(méth)acrylate	4.513 ± 0.224	5.065 +/- 0.521
lauryl(méth)acrylate	6.638 ± 0.224	7.190 +/- 0.251
tridecyl(méth)acrylate	7.170 ± 0.224	7.712 ± 0.251
cétyl (méth)acrylate	8.764 ± 0.224	9.316 ± 0.251
palmityl(méth)acrylate	>9	>9
stéaryl (méth)acrylate	9.826 ± 0.224	10.379 ± 0.251
behenyl (méth)acrylate	12.504 ± 0.251	11.952 ± 0.225
oléyl (méth)acrylate	9.308 ± 0.232	>9
tétrahydrofurfuryl (méth)acrylate	0,800 ± 0,263	1,352 ± 0,283
2-éthyl hexyl (méth)acrylate	4,329 ± 0,229	4,881 ± 0,254
2-hydroxyéthyl (méth)acrylate	0,166 ± 0,258	0,718 ± 0,277
éthoxyéthyle (méth)acrylate	1,335 ± 0,268	1,887 ± 0,293
hydroxypropyl (méth)acrylate	0,383 ± 0,241	
diméthylaminoéthyle (méth)acrylate (MADAME)		0,97
N-isopropyle (méth)acrylamide *	0,195 ± 0,256	0,748 ± 0,276
N-octyl (méth)acrylamide *	3,036 ± 0,253	3,558 ± 0,273
N-terbutyl (méth)acrylamide *	1,02	
N,N-diméthyl (méth)acrylamide*	-0,168 ± 0,556	0,906 ± 0,553
N,N-dibutyl (méth)acrylamide*	3,021 ± 0,557	3,573 ± 0,570

acide (méth)acrylique	0,35	0,83
-----------------------	------	------

[0056] Parmi les monomères de T<sub>g</sub> inférieure ou égale à -20°C, susceptibles d'être employés pour former la dispersion selon l'invention, on peut citer :

[0057] (i) les esters de l'acide acrylique de formule  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_1$  avec R<sub>1</sub> représentant (a) une chaîne carbonée, notamment hydrocarbonée (alkyle), ayant 2 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S; et/ou éventuellement substituée par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), à l'exclusion de la chaîne tertio-butyle; ou bien R<sub>1</sub> représentant (b) un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène; ou encore R<sub>1</sub> représentant (c) un groupe -R-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-H, avec R = alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et n est un entier compris entre 5 et 30 inclus.

[0058] On peut ainsi citer les acrylates d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de 2-éthylhexyle, d'octyle, d'isooctyle, d'isodécyle, de décyle, de lauryle, de tridécyle, d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle.

[0059] (ii) les esters de l'acide méthacrylique de formule  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}_2$  avec R<sub>2</sub> représentant (a) une chaîne carbonée, notamment hydrocarbonée (alkyle), ayant 8 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S; et/ou éventuellement substituée par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F); ou bien R<sub>2</sub> représentant (b) un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène; ou encore R<sub>2</sub> représentant (c) un groupe -R-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-H, avec R = alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> et n est un entier compris entre 5 et 30 inclus.

[0060] On peut ainsi citer les méthacrylates d'octyle, d'isooctyle, de décyle, d'isodécyle, de dodécyle, de lauryle, de tridécyle, de myristyle, de cétyle, de palmityle, de stéaryle, de béhényle, d'oléyle.

[0061] (iii) les esters de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CH-OCO-R}_3$  avec R<sub>3</sub> représentant une chaîne carbonée, notamment hydrocarbonée, ayant 2 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, parmi lesquels on peut citer le butyrate (ou butanoate) de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle;

[0062] (iv) les éthers de vinyle de formule  $\text{CH}_2=\text{CHOR}_4$  avec R<sub>4</sub> représentant une chaîne carbonée, notamment hydrocarbonée, ayant 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée; parmi lesquels on peut citer l'éther de vinyle, le méthylvinyléther, l'éthylvinyléther, l'éthylhexylvinyléther et le butylvinyléther;

[0063] (v) les N-alkyl (méth)acrylamides de formule  $\text{CH}_2=\text{CHCONR}_3\text{R}'_5$  ou  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3$



)CONR<sub>5</sub>R'<sub>5</sub> avec R<sub>5</sub> et R'<sub>5</sub> représentant indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée, notamment hydrocarbonée, ayant 6 à 28 atomes de carbone, linéaire, cyclique ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement aromatique (aryle, aralkyle ou alkylaryle), comprenant éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S; et/ou éventuellement substituée par un ou plusieurs substituants choisis parmi –OH et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F); étant donné que l'un au moins des radicaux R<sub>5</sub>, R'<sub>5</sub> est différent de l'hydrogène; parmi lesquels on peut citer le N-octylacrylamide et le N-octadécylacrylamide.

[0064] Les monomères de Tg inférieure ou égale à -20°C plus particulièrement préférés sont l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthylhexyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'isooctyle et leur mélange.

[0065] Parmi les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à -20°C et étant de plus hydrophobes, on peut citer les acrylates de n-butyle, d'isobutyle, de 2-éthylhexyle, d'octyle, d'isooctyle, d'isodécyle, de décyle, de lauryle; ainsi que les méthacrylates d'octyle, d'isooctyle, de décyle, d'isodécyle, de dodécyle, de lauryle, de tridécyle, de cétyle, de palmityle, de stéaryle, d'oléyle.

[0066] Encore plus préférentiellement le monomère de Tg inférieure ou égale à -20°C est l'acrylate de 2-éthyle hexyle.

[0067] Ainsi qu'il est mentionné plus haut, le polymère en dispersion selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs monomères additionnels, de Tg supérieure à -20°C, de préférence supérieure à 0°C, sous réserve que ce ou ces monomères additionnels, et/ou leur quantité, soient choisis de façon à ce que la Tg globale du polymère soit inférieure ou égale à -20°C.

[0068] Ces monomères additionnels peuvent être choisis parmi les monomères suivants :

[0069] (i) les composés vinyliques de formule CH<sub>2</sub>=CHR<sub>6</sub> dans laquelle R<sub>6</sub> est

[0070] - un groupe hydroxyle;

[0071] - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 25 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi –OH et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F);

[0072] - un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub> tel que cyclohexane,

[0073] - un groupe aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub> tel que phényle,

[0074] - un groupe aralkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) tel que 2-phényléthyle ou benzyle,

[0075] - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S,

[0076] - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 carbones), tel que furfuryle, furfu-

rylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

[0077] lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

[0078] Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, le styrène et l'acétate de vinyle.

[0079] (ii) les acrylates de formule CH<sub>2</sub>=CHCOOR<sub>7</sub> dans laquelle R<sub>7</sub> est un groupe tertio-butyle, un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>; un groupe aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub>; un groupe aralkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>); un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; un groupe hétérocycloalkyle (alkyl de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) tel qu'un groupe furfuryle; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle, les atomes d'halogène et les groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

[0080] Des exemples de tels monomères sont les acrylates de tertio-butyle, de t-butylcyclohexyle, de t-butylbenzyle, de furfuryle et d'isobornyle.

[0081] (iii) les méthacrylates de formule CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOR<sub>8</sub> dans laquelle R<sub>8</sub> est :

[0082] - un groupe carboné, notamment hydrocarboné (alkyle) ayant 1 à 6 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub> ;

- un groupe aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub> ;

- un groupe aralkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) ;

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tel qu'un groupe furfuryle ;

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, ou hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène et les groupes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés dans

lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

- [0083] Des exemples de tels monomères sont les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de t-butylcyclohexyle, de t-butylbenzyle, de méthoxyéthyle, de méthoxypropyle et d'isobornyle.
- [0084] (iv) les (méth)acrylamides de formule  $\text{CH}_2=\text{CHCONR}_9\text{R}'_9$  ou  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONR}_9\text{R}'_9$ , dans lesquelles  $\text{R}_9$  et  $\text{R}'_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_5$ , linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle.
- [0085] Des exemples de tels monomères sont le N-butyl(méth)acrylamide, le N-isopropyl(méth)acrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide et le N,N-dibutyl(méth)acrylamide.
- [0086] Les monomères de Tg supérieure à  $-20^\circ\text{C}$  plus particulièrement préférés sont les acrylates de furfuryle, d'isobornyle, de tertiobutyle, de tertiobutylcyclohexyle, de tertiobutylbenzyle; les méthacrylates de méthyle, de n-butyle, d'éthyle, d'isobutyle, le styrène, l'acétate de vinyle et le vinylcyclohexane, et leurs mélanges.
- [0087] Parmi les monomères ayant une Tg supérieure à  $-20^\circ\text{C}$  et étant de plus hydrophobes, on peut citer les acrylates d'isobornyle, de tertiobutyle, de tertiobutylcyclohexyle, de tertiobutylbenzyle; les méthacrylates de n-butyle, d'isobutyle, le styrène.
- [0088] Le polymère présent dans la dispersion selon l'invention peut, bien évidemment, comprendre des monomères hydrophiles (c'est-à-dire non hydrophobes ou encore ayant un  $\log P$  inférieur à 2), qui peuvent avoir une Tg inférieure ou égale à  $-20^\circ\text{C}$  ou une Tg supérieure à  $-20^\circ\text{C}$ , ou un mélange de tels monomères hydrophiles.
- [0089] Parmi les monomères hydrophiles susceptibles d'être employés, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME), le méthacrylamide de diméthylaminopropyle (DMAPMA), la vinylpyridine et la vinylimidazole, le MADQUAT (ou [2-(méthacryloyloxy)éthyl] triméthyl-ammonium chloride), le MAPTAC (ou méthacrylamidopropyltriméthylammonium chloride), le 2-hydroxyéthylméthacrylate, le 2-hydroxyéthylacrylate, le N-terbutylacrylamide, le tetrahydrofurfurylméthacrylate, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, la vinylpyrrolidone, le vinylacétate, les acrylates ou méthacrylates de formule  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H},\text{CH}_3)\text{COOR}$  avec R alkyle pouvant contenir des groupements  $(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{-OR}''$ , avec  $m = 5$  à  $150$  et  $\text{R}'' = \text{H}$  ou alkyle de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ .
- [0090] De préférence, le monomère hydrophile est choisi parmi le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

- [0091] Lorsqu'il comporte des fonctions acides, le polymère selon l'invention peut être neutralisé par une base organique, par exemple une amine primaire, secondaire ou tertiaire, l'amine pouvant comporter ou non des substituants (hydroxyle), comme l' amino-2-méthyl-2-propanol, et les formes salifiées ou quaternisées de ceux-ci.
- [0092] Lorsqu'il comporte des fonctions basiques, le polymère selon l'invention peut être neutralisé par des acides organiques qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles. On peut notamment citer l'acide acétique, l'acide alpha-hydroxyéthanoïque, l'acide alpha-hydroxyoctanoïque, l'acide alpha-hydroxycaprylique, l'acide ascorbique, l'acide benzoïque, l'acide béhénique, l'acide caprique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide citrique, l'acide dodécylbenzène sulfonique, l'acide 2-éthylcaproïque, l'acide folique, l'acide fumarique, l'acide galactarique, l'acide gluconique, l'acide glycolique, l'acide 2-hexadécyl eicosanoïque, l'acide hydroxycaproïque, l'acide 12-hydroxystéarique, l'acide isolaurique (ou 2-butyl octanoïque), l'acide isomyristique (ou 2-hexyl octanoïque), l'acide isoarachidique (ou 2-octyl dodécanoïque), l'acide isolignocérique (ou 2-décyl tétradécanoïque), l'acide lactique, l'acide laurique, l'acide malique, l'acide myristique, l'acide oléique, l'acide palmitique, l'acide propionique, l'acide sébacique, l'acide stéarique, l'acide tartrique, l'acide téréphtalique, l'acide trimésique, l'acide undécylénique, la propyle-bétaïne, la cocoamidopropylbétaïne, et leurs mélanges. De préférence, le polymère est neutralisé par un acide organique carboxylique et notamment les acides 2-éthylcaproïque, palmitique et décanoïque.
- [0093] Le polymère des particules utilisé dans la composition selon l'invention est de préférence un polymère éthylénique, et plus préférentiellement un polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- [0094] Les monomères de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> peuvent notamment être choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle.
- [0095] Avantageusement, on utilise un monomère d'acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- [0096] Préférentiellement, le polymère des particules est un polymère d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle.
- [0097] Le polymère des particules peut comprendre en outre un monomère acide à insaturation éthylénique ou leur anhydride, notamment choisi parmi les monomères acides à insaturation éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tel que l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide

fumarique, l'acide maléïque, l'anhydride maléïque, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide acrylamidoglycolique, et leurs sels.

[0098] De préférence, le monomère acide à insaturation éthylénique est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide maléïque et l'anhydride maléïque.

[0099] Les sels peuvent être choisis parmi les sels de métal alcalin, par exemple sodium, potassium ; les sels de métal alcalino-terreux, par exemple calcium, magnésium, strontium, les sels métalliques, par exemple zinc, aluminium, manganèse, cuivre ; les sels d'ammonium de formule  $\text{NH}_4^+$  ; les sels d'ammonium quaternaires ; les sels d'amines organiques, comme par exemple les sels de méthylamine, de diméthylamine, de triméthylamine, de triéthylamine, d'éthylamine, de 2-hydroxyéthylamine, de bis-(2-hydroxyéthyl)amine, de la tri-(2-hydroxyéthyl)amine ; les sels de lysine, d'arginine.

[0100] Le polymère des particules peut ainsi comprendre, ou consiste essentiellement en, de 80 à 100% en poids, de (méth)acrylate d'alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  et de 0 à 20% en poids de monomère acide à insaturation éthylénique différent des (méth)acrylate d'alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , par rapport au poids total du polymère.

[0101] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le polymère consiste essentiellement en un polymère d'un ou plusieurs monomères de (méth)acrylate d'alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

[0102] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le polymère consiste essentiellement en un copolymère de (méth)acrylate  $\text{C}_1\text{-C}_4$  et d'acide (méth)acrylique ou d'anhydride maléïque.

[0103] Le polymère des particules est avantageusement choisi parmi :

- les homopolymères d'acrylate de méthyle,
- [0104] – les homopolymères d'acrylate d'éthyle,
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle,
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique,
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléïque,
- les copolymères acrylate de méthyle/acide acrylique,
- les copolymères acrylate d'éthyle/acide acrylique,
- les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléïque,
- les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléïque.

[0105] Avantageusement, le polymère des particules est un polymère non réticulé.

[0106] Les polymères utilisables dans le cadre de la présente invention ont de préférence un poids moléculaire moyen en nombre ( $M_n$ ) compris entre 2000 à 1 000 000, notamment entre 3000 et 800 000, et encore mieux entre 150 000 et 500 000.

[0107] La teneur en polymère sous forme de particules dans la dispersion est de préférence comprise entre 5 et 80% en poids, et plus préférentiellement entre 20 et 60% en poids,

agent stabilisant compris, par rapport au poids total de la dispersion.

- [0108] Le milieu non aqueux dans lequel est dispersé le polymère, peut être constitué de toute huile cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, et de façon générale de toute huile physiologiquement acceptable.
- [0109] Par « huile », on entend au sens de la présente invention, un corps gras qui est liquide à température ambiante (25°C), et à pression atmosphérique (760 mm Hg).
- [0110] Par « corps gras », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg ou 1,013.105 Pa) (solubilité inférieure à 5% et de préférence à 1% encore plus préférentiellement à 0,1%). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans des solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol, le benzène, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'huile de vaseline ou le décaméthylcyclopentasiloxane.
- [0111] De préférence, le milieu non aqueux comprend au moins une huile choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, et leurs mélanges.
- [0112] Avantagusement, on peut utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante et pression atmosphérique ayant par exemple une tension de vapeur à pression et température ambiantes non nulle et en particulier allant de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg à condition que la température d'ébullition soit supérieure à 30°C. Ces huiles volatiles sont favorables à l'obtention d'un film à propriétés "sans transfert" total. Après évaporation de ces huiles, on obtient un dépôt filmogène souple, non collant sur les fibres kératiniques, sur lesquelles la composition est appliquée. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur les fibres kératiniques.
- [0113] Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles de silicone comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy en bout de chaîne siliconée ou pendante.
- [0114] Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ainsi que les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>. Ces huiles volatiles représentent notamment de 30 à 97,99% du poids total de la composition, et mieux de 30 à 75%.
- [0115] Comme huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane,

l'heptaméthyltrioctyltrisiloxane ou les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> telles que les 'ISOPARS', les PERMETYLS et en particulier l'isododécane.

[0116] Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, on choisit le milieu non aqueux dans le groupe comprenant :

[0117] – les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>, les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup>, et leurs mélanges.

[0118] Le paramètre de solubilité global  $\delta$  global selon l'espace de solubilité de HANSEN est défini dans l'article "Solubility parameter values" de Eric A. Grulke de l'ouvrage "Polymer Handbook" 3<sup>ème</sup> édition, Chapitre VII, pages 519-559. La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

[0119] Parmi les milieux non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>, on peut citer des huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est à dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle.

[0120] On peut également citer les hydrocarbures et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', isoparaffines volatiles.

[0121] On peut encore citer les huiles de silicone telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

[0122] On peut également citer les solvants, seuls ou en mélange, choisis parmi (i) les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, (ii) les éthers ayant plus de 6 atomes de carbone, (iii) les cétones ayant plus de 6 atomes de carbone. Par monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup>, on entend les alcools gras aliphatiques ayant au moins 6 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de

groupement de substitution.

- [0123] Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol et l'alcool linoléique.
- [0124] Comme milieu non aqueux, on peut aussi utiliser ceux décrits dans le document FR-A-2 710 646 de L.V.M.H.
- [0125] De préférence, le milieu aqueux dans lequel le polymère est dispersé comprend au moins une huile hydrocarbonée.
- [0126] Par « huile hydrocarbonée », on entend au sens de la présente invention, une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.
- [0127] L'huile hydrocarbonée est avantageusement choisie parmi :
- [0128] (i) les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment :
- les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls,
  - les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C<sub>12</sub>) et le n-tétradécane (C<sub>14</sub>) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C<sub>11</sub>) et de n-tridécane (C<sub>13</sub>) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges ;
- (ii) les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ;
- (iii) les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de céréales telles que les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de calophyllum, d'arara, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810<sup>®</sup>, 812<sup>®</sup> et 818<sup>®</sup> par la société Dynamit



Nobel ;

(iv) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

(v) les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam®, le squalane, le perhydrosqualène, les huiles de paraffine, et leurs mélanges ;

(vi) les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_1 + R_2$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le stéarate de butyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol ;

(vii) les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme le cétanol, l'alcool stéarylique, l'alcool linoléique ou linoléique, l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol ; et leurs mélanges.

[0129] Avantageusement, l'huile hydrocarbonée est apolaire (donc formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène).

[0130] L'huile hydrocarbonée est de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier les huiles apolaires, décrites précédemment.

[0131] Préférentiellement, le milieu non aqueux comprend une huile hydrocarbonée, de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, plus préférentiellement choisies parmi les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$ , et en particulier l'isododécane.

[0132] La dispersion de polymère peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747.

[0133] D'une manière générale, une dispersion de particules de polymère convenable à l'invention peut être préparée de la manière suivante, donnée à titre d'exemple.

[0134] La polymérisation peut être effectuée en dispersion, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un agent

stabilisant.

- [0135] Dans une première étape, on prépare l'agent stabilisant (ou polymère stabilisant) en mélangeant le ou les monomères constituant le polymère stabilisant, avec un amorceur radicalaire, dans un solvant appelé solvant de synthèse, et en polymérisant ces monomères. Dans une deuxième étape, on ajoute au polymère stabilisant formé le ou les monomères constituant le polymère des particules et on effectue la polymérisation de ces monomères ajoutés en présence de l'amorceur radicalaire.
- [0136] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile hydrocarbonée non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.
- [0137] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du polymère stabilisant, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.
- [0138] En particulier, on peut choisir le solvant de synthèse parmi les alcanes tels que l'heptane ou le cyclohexane.
- [0139] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules obtenu doit y être insoluble.
- [0140] Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 5-20% en poids. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.
- [0141] L'amorceur radicalaire peut être notamment l'azo-bis-isobutyronitrile ou le tertio-butylperoxy-2-éthyl hexanoate.
- [0142] La polymérisation peut être effectuée à une température allant de 70 à 110°C.
- [0143] Les particules de polymère sont stabilisées en surface, lorsqu'elles se forment lors de la polymérisation, grâce à l'agent stabilisant.
- [0144] La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct de l'agent stabilisant, lors de la polymérisation.
- [0145] L'agent stabilisant est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation des monomères du polymère des particules. Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsque l'on ajoute également en continu les monomères du polymère des particules.
- [0146] Lorsqu'on utilise un polymère greffé et/ou séquencé en tant qu'agent stabilisant, on choisit le solvant de synthèse de telle manière qu'au moins une partie des greffons ou séquences dudit polymère-stabilisant soit soluble dans ledit solvant, l'autre partie des

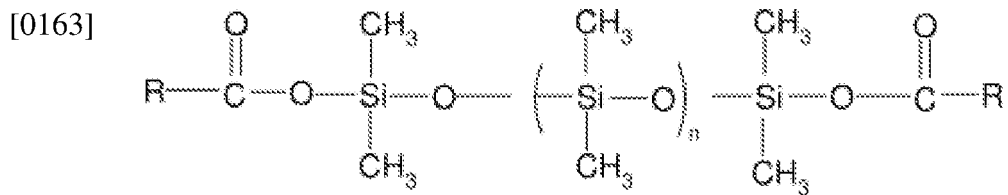
greffons ou séquences n'y étant pas soluble. Le polymère-stabilisant utilisé lors de la polymérisation doit être soluble, ou dispersible, dans le solvant de synthèse. De plus, on choisit de préférence un stabilisant comportant une partie (séquences, greffons ou autre), présentant une certaine affinité pour le polymère formé lors de la polymérisation.

- [0147] Lorsqu'on utilise un polymère statistique en tant qu'agent stabilisant, on le choisit de manière à ce qu'il possède une quantité suffisante de groupements le rendant soluble dans le solvant de synthèse envisagé.
- [0148] Parmi les polymères greffés, on peut citer les polymères siliconés greffés avec une chaîne hydrocarbonée et les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée.
- [0149] Conviennent également les copolymères greffés ayant par exemple un squelette insoluble de type polyacrylique avec des greffons solubles de type acide poly (12-hydroxy stéarique).
- [0150] On peut également citer, comme polymère stabilisant :
- [0151] (a) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère (i) issu de la polymérisation radicalaire ou (ii) issu d'une polycondensation, notamment de type polyéther, polyester ou polyamide, ou leur mélange, ledit copolymère pouvant comporter des entités fluorées;
- [0152] Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire, on peut citer les copolymères greffés de type acrylique/silicone qui peuvent être employés notamment lorsque le milieu non aqueux est siliconé.
- [0153] Lorsque les copolymères blocs greffés ou séquencés comprennent au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc polyéther, le bloc polyorganopolysiloxane peut être notamment un polydiméthylsiloxane ou bien encore un poly alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) méthyl siloxane; le bloc polyéther peut être un poly alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène. On peut ainsi utiliser les diméthicones copolyol ou encore les alkyl (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) méthicones copolyol, éventuellement réticulés. On peut par exemple utiliser le diméthicone copolyol vendu sous la dénomination "DOW CORNING 3225C" par la société DOW CORNING, ou le lauryl méthicone copolyol vendu sous la dénomination "DOW CORNING Q2-5200 par la société "DOW CORNING".
- [0154] On peut aussi citer le lauryl diméthicone copolyol crosspolymer, par exemple le KSG31 ou KSG32 de Shin-Etsu, le cétyl diméthicone copolyol tel que le DMC 3071 de GE, et le diméthicone copolyol PPG-3-oléyl éther tel que le KF-6026 de Shin Etsu.
- [0155] (b) les copolymères blocs, greffés ou séquencés, de (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

et de (méth)acrylates d'alkyle en  $C_8-C_{30}$ . On peut citer le copolymère méthacrylate de stéaryle/méthacrylate de méthyle.

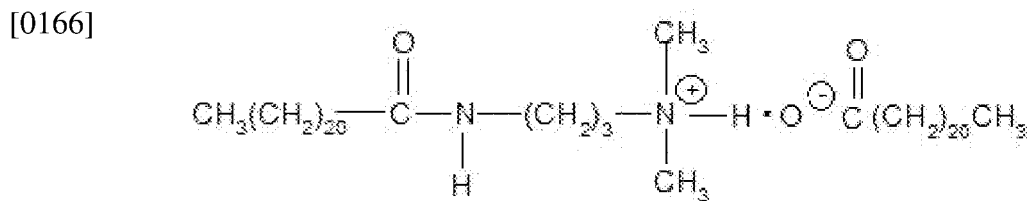
- [0156] (c) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de monomère éthylénique, à une ou plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, et/ou notamment de diènes; et au moins un bloc de polymère issu de la polymérisation radicalaire autre que diène, notamment issu de monomère vinylique, (meth)acrylique ou (meth)acrylamide, ou d'un polyéther, d'un polyester ou d'un polyamide, ou leurs mélanges.
- [0157] Notamment, on peut utiliser les copolymères comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, à une ou plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, tels que l'éthylène, le butadiène, l'isoprène, et d'au moins un bloc d'un polymère styrénique. Lorsque le monomère éthylénique comporte plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation sont généralement hydrogénées. Ainsi, de façon connue, la polymérisation de l'isoprène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-propylène, et la polymérisation de butadiène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-butylène. Parmi ces copolymères séquencés, on peut citer les copolymères de type "dibloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux vendus sous le nom de 'LUVITOL HSB' par BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux vendus sous le nom de 'KRATON' par Shell Chemical Co ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène).
- [0158] Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, tels que l'éthylène, l'isobutylène, et d'au moins un bloc d'un polymère acrylique tel que le méthacrylate de méthyle, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés poly(méthacrylate de méthyle)/polyisobutylène ou les copolymères greffés à squelette poly(méthacrylate de méthyle) et à greffons polyisobutylène.
- [0159] Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique et d'au moins un bloc d'un polyéther tel qu'un polyoxyalkylène en  $C_2-C_{18}$ , en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés polyoxyéthylène/polybutadiène ou polyoxyéthylène/polyisobutylène.
- [0160] On peut également utiliser comme stabilisant, des composés tels que :
- [0161] (d) les alkyl-diméthicones dans lesquels le groupement alkyl comprend 6 à 32 atomes de carbone, tels que le lauryle méthicone et le stéaryle méthicone, notamment Si tec LDM 3107 d'ISP, le cetyl diméthicone tel que l'ABIL Wax 9801, le behenoxydiméthicone tel que l'ABIL 5440 de Goldschmidt

[0162] (e) les diméthiconol ester de formule :

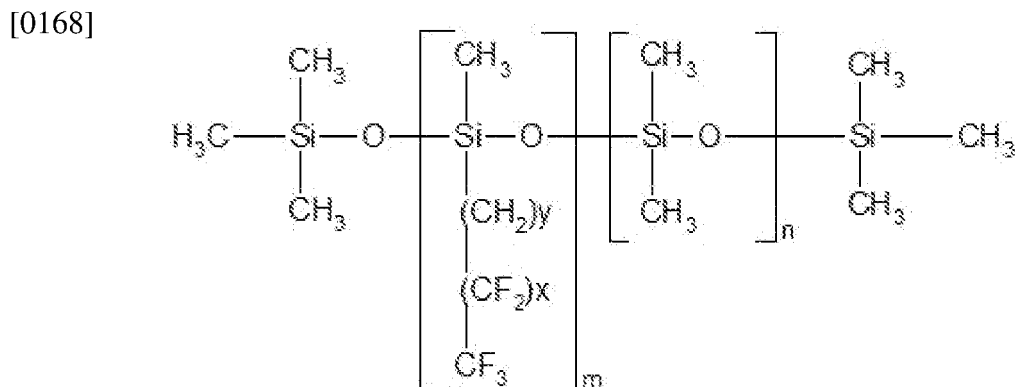


[0164] dans laquelle R est un radical alkyle ayant 6 à 32 atomes de carbone, tel que le diméthiconol behenate, et notamment les produits ULTRABEE de NOVEON et Pecosil DB de Phoenix Chemical.

[0165] (f) les alkylamidoamines ayant notamment 6 à 60 atomes de carbone, notamment 12 à 50, telles que la behenamido-propyldiméthylamine et notamment le Catemol 220 de Phoenix Chemical, de formule :



[0167] (g) les copolymères comprenant au moins une partie polyorganosiloxane et des groupements fluorés, et notamment les silicones fluorées ou fluorosilicones qui peuvent être représentées par la formule :



[0169] dans laquelle x est un entier compris entre 3 et 12, de préférence 5 et 10, notamment x=8; y est un entier compris entre 2 et 6, de préférence 2 ou 3; et m et n sont tels que le poids moléculaire du composé est compris entre 5000 et 15000;

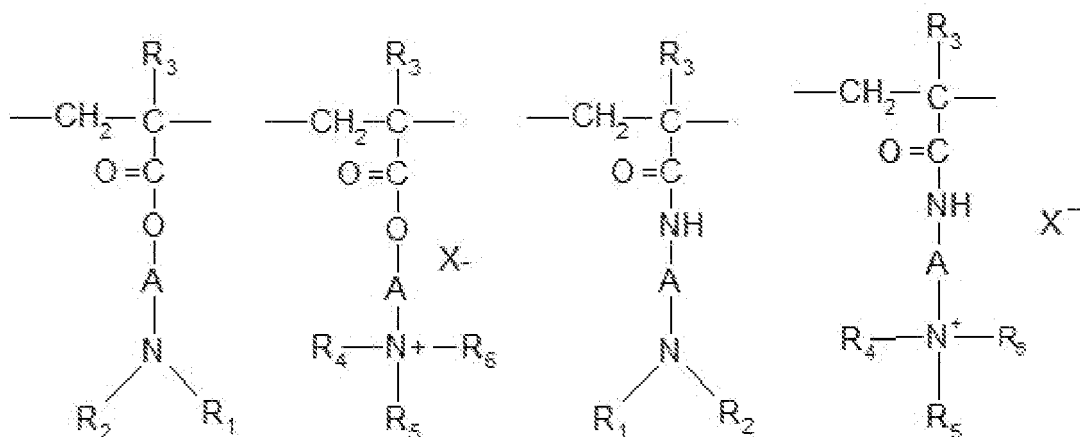
[0170] et plus particulièrement les perfluorononyldiméthicone, tels que ceux vendus sous la dénomination PECOSIL FSH-150 et 300 ou PECOSIL FSL-150 et 300 par Phoenix Chemical;

[0171] Lorsque le solvant de synthèse est apolaire, il est préférable de choisir en tant que stabilisant, un polymère apportant une couverture des particules la plus complète possible, plusieurs chaînes de polymères-stabilisants venant alors s'adsorber sur une particule de polymère obtenu par polymérisation.

- [0172] Dans ce cas, on préfère alors utiliser comme stabilisant, soit un polymère greffé, soit un polymère séquencé, de manière à avoir une meilleure activité interfaciale. En effet, les séquences ou greffons insolubles dans le solvant de synthèse apportent une couverture plus volumineuse à la surface des particules.
- [0173] Lorsque le solvant de synthèse liquide comprend au moins une huile de silicone, l'agent stabilisant est de préférence choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ou d'un polyéther ou d'un polyester comme les blocs polyoxypropyléné et/ou oxyéthyléné.
- [0174] Il est possible d'ajouter à la dispersion de polymères, un plastifiant de manière à abaisser la Tg des polymères utilisés. Le plastifiant peut être choisi parmi les plastifiants usuellement utilisés dans le domaine d'application et notamment parmi les composés susceptibles d'être des solvants du polymère. Le plastifiant peut être intégré lors de la synthèse ou ajouté une fois la synthèse réalisée.
- [0175] De manière particulièrement préférée, l'agent stabilisant est un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur à 4, de préférence supérieur à 4,5, et encore plus avantageusement supérieur ou égal à 5.
- [0176] Avantageusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19, de préférence de 5 à 19 et plus particulièrement de 5 à 12.
- [0177] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend un(des) agent(s) stabilisant(s) qui est(sont) un copolymère statistique de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur ou égal à 5.
- [0178] Avantageusement, l'agent stabilisant est choisi parmi :
- [0179] - les homopolymères d'acrylate d'isobornyle,
- [0180] - les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle,
- [0181] - les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle, et
- [0182] - les copolymères statistiques de méthacrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle,
- [0183] selon le rapport pondéral décrit précédemment.
- [0184] Le polymère stabilisant a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10 000 à 400 000, de préférence allant de 20 000 à 200 000.
- [0185] Le polymère stabilisant est en contact avec la surface des particules de polymère et permet ainsi de stabiliser ces particules en surface, en particulier pour le maintien de

ces particules en dispersion dans le milieu non aqueux de la dispersion.

- [0186] Avantageusement, l'ensemble stabilisant(s) + polymère(s) des particules, en particulier présent dans la dispersion comprend de 5% à 50% en poids de (méth)acrylate d'isobornyle polymérisé et de 50% à 95% en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> polymérisé, par rapport au poids total de l'ensemble stabilisant(s) + polymère(s) des particules.
- [0187] De préférence, le polymère stabilisant (ou agent stabilisant) est soluble dans le milieu non aqueux, et plus préférentiellement soluble dans les huiles hydrocarbonées, et mieux encore soluble dans l'isododécane.
- [0188] On peut utiliser de 10 à 30% en poids de stabilisant par rapport au poids total de monomères mis en œuvre (stabilisant + polymère des particules), et de préférence de 15 à 25% en poids.
- [0189] La dispersion de particules de polymère comprend de préférence de 30 à 65% en poids de matières sèches, par rapport au poids total de la dispersion, et plus préférentiellement de 40 à 60% en poids.
- [0190] De préférence, la teneur totale en dispersion(s) de particules, présentes dans la composition selon l'invention, va de 0,1 à 20% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, mieux de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition. Par « teneur en dispersion(s) de particules », on entend au sens de la présente invention la somme des teneurs en polymère(s), en agent(s) stabilisant(s) et en milieu non aqueux.
- [0191] Polymère cationique
- [0192] La composition selon la présente invention comprend en outre un ou plusieurs polymères cationiques.
- [0193] Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère non siliconé (ne comprenant pas d'atome de silicium) contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.
- [0194] Les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés ont de préférence une masse molaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 500 et 5.10<sup>6</sup> environ, de préférence comprise entre 10<sup>3</sup> et 3.10<sup>6</sup> environ.
- [0195] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus préférentiellement :
- (1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formule suivante :



[0196] dans lesquelles :

- R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH<sub>3</sub>;
- A, identiques ou différents, représentent un groupe divalent alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle; de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle;
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

[0197] Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des esters d'acides acrylique ou méthacrylique, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

[0198] Parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tels que ceux vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tel que celui vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,



- les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573 ;
- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone, tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP ;
- les copolymères vinylpyrrolidone/ méthacrylamidopropyldiméthylamine, tels que ceux commercialisés sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP;
- les copolymères vinylpyrrolidone/ méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés, tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP,
- les polymères, de préférence réticulés, de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo- ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bisacrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium réticulé ou non (par exemple 20/80 en poids) notamment sous forme de dispersion comprenant 50% en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est notamment commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la société CIBA. On peut également utiliser un homopolymère du chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, réticulé ou non, en particulier dispersé à environ 50% en poids dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la société CIBA.

[0199] (2) les polysaccharides cationiques, notamment les celluloses et les gommages de galactomannanes cationiques. Parmi les polysaccharides cationiques, on peut citer plus particulièrement les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, les copolymères de cellulose cationiques ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et les gommages de galactomannanes cationiques.

[0200] Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires sont notamment décrits dans FR1492597, et on peut citer les polymères commercialisés sous la dénomination "UCARE POLYMER JR" (JR 400 LT, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société AMERCHOL. Ces polymères sont

également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

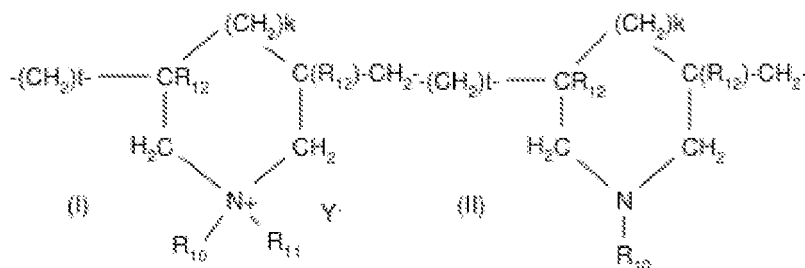
- [0201] Les copolymères de cellulose cationiques ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, sont décrits notamment dans le brevet US4131576, et on peut citer les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.
- [0202] On peut également citer les (poly)hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci. Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle. On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, telles que les produits QUATRISOFT LM 200<sup>®</sup>, QUATRISOFT LM-X 529-18-A<sup>®</sup>, QUATRISOFT LM-X 529-18-B<sup>®</sup> (alkyle en C<sub>12</sub>) et QUATRISOFT LM-X 529-8<sup>®</sup> (alkyle en C<sub>18</sub>) vendus par la société AMERCHOL, les produits CRODACEL QM<sup>®</sup>, CRODACEL QL<sup>®</sup> (alkyle en C<sub>12</sub>) et CRODACEL QS<sup>®</sup> (alkyle en C<sub>18</sub>) vendus par la société CRODA et le produit SOFTCAT SL 100<sup>®</sup> vendu par la société AMERCHOL.
- [0203] Les gommages de galactomannane cationiques sont décrites plus particulièrement dans les brevets US3589578 et US4031307, et on peut citer les gommages de guar comprenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommages de guar modifiées par un sel (par exemple un chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium. De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société RHODIA.
- [0204] (3) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes linéaires 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.
- [0205] (4) les polyaminoamides solubles dans l'eau, préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non

saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle 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 épilhalohydrine, 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 polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisés.

[0206] (5) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique / diméthylamino hydroxypropyl / diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

[0207] (6) 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 les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone; le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant de préférence 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 de préférence entre 0,5:1 et 1,8:1. Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

[0208] (7) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules suivantes :

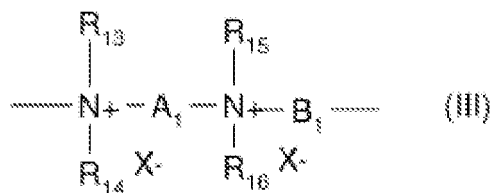


dans lesquelles

- k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;
- R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un groupement hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, un groupement amidoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou bien R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement hétérocyclique tel que pipéridinyle ou morpholinyle; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

[0209] On peut citer plus particulièrement l'homopolymère de sels (par exemple chlorure) de diméthylallylammonium par exemple vendu sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société NALCO, et les copolymères de sels (par exemple chlorure) de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés notamment sous la dénomination "MERQUAT 550" ou "MERQUAT 7SPR".

[0210] (8) les polymères de diammonium quaternaire comprenant des motifs récurrents de formule suivante :



dans laquelle :

- R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,

- ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles comprenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote,

- ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou

- CO-O-R<sub>17</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>17</sub>-D où R<sub>17</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

- A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements divalents polyméthyléniques comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, 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<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

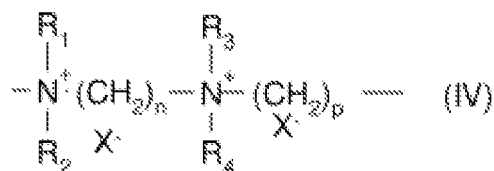
étant entendu que A<sub>1</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>15</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ;

en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, avec n et p, identiques ou différents, étant des entiers variant de 2 à 20, et D désignant :

- a) un reste de glycol de formule -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes: -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- et -[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)- 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 -NH-Y-NH- où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical divalent -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;
- d) un groupement uréylène de formule -NH-CO-NH- .

[0211] De préférence, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure. Ces polymères ont une masse molaire moyenne en nombre (M<sub>n</sub>) généralement comprise entre 1000 et 100000.

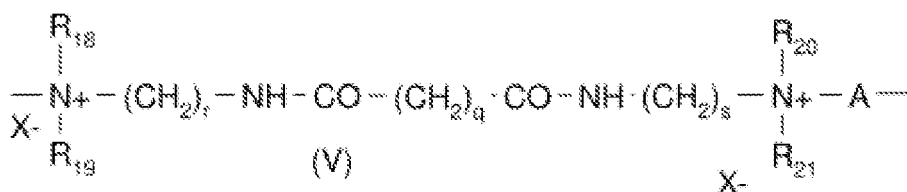
[0212] On peut citer plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20, et X<sup>-</sup> est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Un composé particulièrement préféré est celui constitué de motifs pour lequel R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent un radical méthyle, n=3, p=6 et X = Cl, dénommé Hexadiméthrine chlorure selon la nomenclature INCI (CTFA).

[0213] (9) les polymères de polyammonium quaternaires comprenant des motifs de formule suivante:



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,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ , où  $p$  est égal à 0 ou à 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,
- $r$  et  $s$ , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,
- $q$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,
- $X^-$  désigne un anion tel qu'un halogénure,
- $A$  désigne un radical divalent d'un dihalogénure ou représente de préférence  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

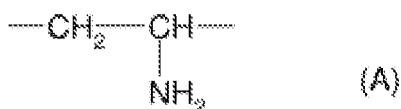
[0214] On peut par exemple citer les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

[0215] (10) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

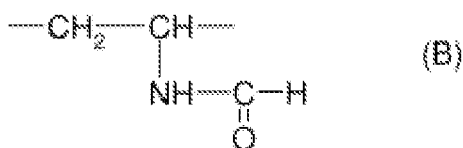
[0216] (11) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par COGNIS, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

[0217] (12) les polymères comportant dans leur structure :

- un ou plusieurs motifs répondant à la formule (A) suivante :



- et éventuellement un ou plusieurs motifs répondant à la formule (B) suivante :



[0218] Autrement dit, ces polymères peuvent être notamment choisis parmi les homo- ou copolymères comportant un ou plusieurs motifs issus de la vinylamine et éventuellement un ou plusieurs motifs issus du vinylformamide.

[0219] De préférence, ces polymères cationiques sont choisis parmi les polymères comportant, dans leur structure, de 5 à 100% en moles de motifs répondant à la formule (A) et de 0 à 95% en moles de motifs répondant à la formule (B), préférentiellement de 10 à 100% en moles de motifs répondant à la formule (A) et de 0 à 90% en moles de motifs répondant à la formule (B).

[0220] Ces polymères peuvent être obtenus par exemple par hydrolyse partielle du polyvinylformamide. Cette hydrolyse peut se faire en milieu acide ou basique.

- [0221] La masse moléculaire moyenne en poids dudit polymère, mesurée par diffraction de la lumière, peut varier de 1000 à 3.000.000 g/mole, de préférence de 10 000 à 1.000.000 et plus particulièrement de 100 000 à 500.000 g/mole.
- [0222] Les polymères comportant des motifs de formule (A) et éventuellement des motifs de formule (B) sont notamment vendus sous la dénomination LUPAMIN par la société BASF, tels que par exemple, et de manière non limitative, les produits proposés sous la dénomination LUPAMIN 9095, LUPAMIN 5095, LUPAMIN 1095, LUPAMIN 9030 (ou LUVIQUAT 9030) et LUPAMIN 9010.
- [0223] 13) les polymères polyvinylactames cationiques.
- [0224] De tels polymères sont par exemple décrits dans la demande de brevet WO-00/68282.
- [0225] Comme polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention, on utilise notamment les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamido-propylammonium.
- [0226] (14) et les mélanges de polymères ci-avant.
- [0227] D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneamines, en particulier des polyéthylèneamines, des polymères comprenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine tels que le chitosan.
- [0228] De préférence, les polymères cationiques sont choisis parmi ceux des familles (1), (2), (7), (8) et (12), préférentiellement des familles (1), (2) et (7).
- [0229] Parmi les polymères cationiques mentionnés ci-dessus, on peut utiliser préférentiellement les polysaccharides cationiques, notamment les (poly)hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci. Plus particulièrement, le polymère cationique est choisi parmi les hydroxyethyl celluloses ayant réagi avec un trimethyl ammonium epoxyde et un lauryl dimethyl ammonium epoxyde (dénomination INCI POLYQUATERNIUM-67).
- [0230] La teneur du ou des polymères cationiques, présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,05 à 15% en poids, de préférence de 0,5 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0231] Le rapport pondéral entre la teneur totale en dispersion(s) de particules et la teneur totale en polymère(s) cationique(s), présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 15, préférentiellement de 0,5 à 10, mieux de 1 à 5.

[0232] Polymère anionique

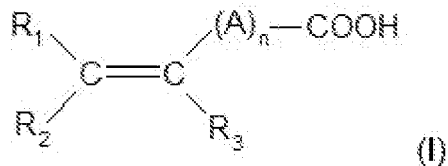
[0233] La composition selon la présente invention comprend en outre un ou plusieurs polymères anioniques.

[0234] Au sens de la présente invention, l'expression "polymère anionique" désigne tout polymère contenant des groupements anioniques et/ou des groupements ionisables en groupements anioniques, et ne contenant pas de groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques

[0235] A titre de polymères anioniques, on peut citer les polymères comportant des groupes dérivés d'acides carboxylique, sulfonique ou phosphorique, et présentant une masse moléculaire en nombre comprise entre 500 et 5 000 000.

[0236] Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères monoacides ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule (I) :

[0237]



[0238] dans laquelle

n est un nombre entier de 0 à 10,

[0239] A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que l'oxygène ou le soufre,

[0240] R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle,

[0241] R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou carboxyle,

[0242] R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

[0243] Dans la formule (I) ci-dessus, le groupement alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, peut désigner en particulier les groupements méthyle et éthyle.

[0244] Les polymères anioniques à groupements carboxyliques ou sulfoniques préférés sont :

[0245] A) les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, dont les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et les copolymères acide méthacrylique/ acide acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle, en particulier l'AMERHOLD DR 25 commercialisé par la société AMERCHOL, et les sels de



sodium des acides polyhydroxycarboxyliques. On peut citer également les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle, notamment en dispersion aqueuse, tels que les LUVIFLEX SOFT et LUVIMER MAE commercialisés par la société BASF.

- [0246] B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1 222 944 et la demande allemande n°2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- [0247] Comme autre polymère fixant anionique de cette famille, on peut aussi citer le polymère anionique séquencé ramifié acrylate de butyle/acide acrylique/acide méthacrylique vendu sous la dénomination Fixate G-100 L par la société LUBRIZOL (nom INCI AMP-ACRYLATES/ALLYL METHACRYLATE COPOLYMER).
- [0248] C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et éventuellement d'autres monomères tels que les ester allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés, ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$ - ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français numéros 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 et 2 439 798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28 29 30, 26 13 14 et 28 13 10 vendues par la société NATIONAL STARCH.
- [0249] On peut citer aussi comme copolymère dérivé d'acide crotonique les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/ tertio-butylbenzoate de vinyle et en particulier le MEXOMERE PW fourni par la société CHIMEX.
- [0250] D) Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet GB 839 805, et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ® AN ou ES par la société ISP.
- [0251] Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides

maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou méthacryliques ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2 350 384 et 2 357 241 de la demanderesse.

- [0252] E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.
- [0253] F) Les polymères comprenant les groupements sulfoniques. Ces polymères peuvent être des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphthalène-sulfonique, acrylamido-alkylsulfonique, sulfoisophtalates.
- [0254] Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :
- [0255] - les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique, et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone ;
- [0256] - les sels de l'acide polystyrène-sulfonique, les sels de sodium, ayant une masse moléculaire d'environ 500 000 et d'environ 100 000. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2198719 ;
- [0257] - les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631 ;
- [0258] H) Les polyuréthanes anioniques, pouvant comporter des greffons silicones et des silicones à greffons hydrocarbonés.
- [0259] A titre d'exemples de polyuréthane fixant, on peut notamment citer le copolymère acide diméthylolpropionique / isophorone-diisocyanate/ néopentylglycol/ polyestertiols (connu aussi sous le nom de polyuréthane-1, appellation INCI) vendu sous la marque Luviset® PUR par la société BASF, le copolymère acide diméthylolpropionique/isophorone-diisocyanate/néopentylglycol/ polyesterdiols/ diamine siliconée (connu aussi sous le nom de polyuréthane-6, appellation INCI) vendu sous la marque Luviset® Si PUR A par la société BASF.
- [0260] Comme autre polyuréthane anionique, on peut aussi utiliser l'AVALURE UR 450.
- [0261] On peut également utiliser les polymères à groupements sulfoisophtalates, tels que les polymères AQ55 et AQ48 commercialisés par la société EASTMAN.
- [0262] On peut aussi citer les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliques réticulés et leurs sels, les homopolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique réticulés ou non et leurs sels et leurs copolymères réticulés ou non, en particulier leurs copolymères d'acrylamide et leurs sels, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide seuls ou en mélanges.

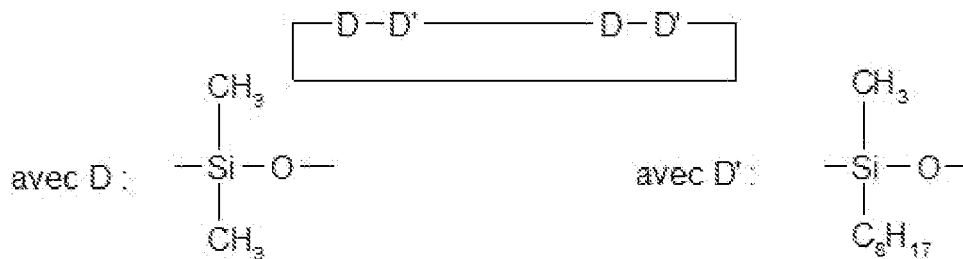
- [0263] Parmi les homopolymères d'acide acrylique ou méthacryliques réticulés, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société NOVEON ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA. Ces polymères ont pour dénomination INCI Carbomer.
- [0264] Les copolymères d'acide (méth)acryliques réticulés peuvent être des copolymères d'acide (meth)acrylique et de (meth)acrylate d'alkyles en C1-C6 tels que le polymère vendu sous la dénomination AQUA SF1 par la société NOVEON.
- [0265] Les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique sont notamment vendus sous la dénomination HOSTACERIN AMPS® par la société CLARIANT.
- [0266] Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés, on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP 503 853 et l'on pourra se reporter à ce document pour ce qui a trait à ces polymères.
- [0267] La composition peut de même comprendre, les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide.
- [0268] A titre d'exemples d'homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST. On pourra notamment se référer aux documents FR 2 416 723, US 2798053 et US 2923692 pour ce qui a trait à la description et à la préparation de tels composés.
- [0269] Les polymères anioniques peuvent également être choisis parmi les polysaccharides anioniques tels que notamment les gommes d'acacia, les carraghénanes en particulier les carraghénanes lambda.
- [0270] Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG® par la société BASF, les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle, notamment en dispersion aqueuse, tels que les LUVIFLEX SOFT et LUVIMER MAE commercialisés par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néo-dodécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique,

fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléïque monoestérifié vendu sous la dénomination GANTREZ® ES 425 par la société ISP, le LUVISET SI PUR, le MEXOMERE PW, les polyuréthanes anioniques élastomères ou non, les polymères à groupements sulfoisophtalates, les polymères anioniques de la famille B), et encore plus particulièrement on utilise de préférence le polymère anionique séquencé ramifié acrylate de butyle/acide acrylique/acide méthacrylique vendu sous la dénomination Fixate G-100 L par la société LUBRIZOL (nom INCI AMP-ACRYLATES/ALLYL METHACRYLATE COPOLYMER), les homo ou copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, réticulés ou non, ou leurs sels.

- [0271] On utilisera de préférence les homo ou copolymères d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, réticulés ou non, ou leurs sels, plus préférentiellement les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique ou leurs sels tels que l'HOSTACERIN AMPS® de CLARIANT (nom INCI AMMONIUM POLYACRYLOYLDIMETHYL TAURATE), les polysaccharides anioniques en particulier les carraghénanes et
- [0272] La teneur du ou des polymères anioniques, présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,05 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, et mieux encore de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0273] Le rapport pondéral entre la teneur totale en dispersion(s) de particules et la teneur totale en polymère(s) anionique(s), présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 15, préférentiellement de 0,5 à 10, mieux de 1 à 5
- [0274] Selon l'invention, le rapport pondéral du polymère(s) cationique(s) / polymère(s) anionique(s) va de préférence de 10/90 à 90/10, mieux de 20/80 à 80/20, en particulier de 30/70 à 70/30, et plus préférentiellement de 40/60 à 60/40.
- [0275] De préférence, la composition selon la présente invention est aqueuse. L'eau est présente dans une teneur généralement supérieure ou égale à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0276] De préférence, la teneur en eau, présente dans la composition de l'invention, va de 30 à 98% en poids, de préférence de 50 à 98% en poids, et plus préférentiellement de 65 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0277] Outre de l'eau contenue majoritairement dans la phase aqueuse, la composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre un ou plusieurs solvants organiques, ou leurs mélanges.
- [0278] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer, les alcanols, linéaires ou ramifiés, en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les polyols et

éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, l'hexylène glycol, le dipropylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools ou éthers aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

- [0279] Le pH de la composition selon l'invention varie généralement de 1,5 à 12, de préférence de 2 à 7, préférentiellement de 2,5 à 7,6, et mieux de 3 à 6,5.
- [0280] Le pH de la composition peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents alcalinisants ou d'agents acidifiants habituellement utilisés. Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemples, l'ammoniaque, les alcanolamines, les hydroxydes minéraux ou organiques. Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemples, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme par exemple l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.
- [0281] La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs épaississants différents des polymères cationiques et anioniques ci-dessus.
- [0282] La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre une ou plusieurs silicones différentes du milieu non aqueux présent dans la ou les dispersions de particules et des polymères précédemment décrits .
- [0283] Les silicones utilisables dans la présente invention peuvent être solides ou liquides, volatiles ou non volatiles.
- [0284] Les silicones susceptibles d'être utilisées peuvent être solubles ou insolubles dans la composition selon l'invention; elles peuvent se présenter sous forme d'huile, de cire, de résine ou de gomme; les huiles et les gommes de silicone sont préférées.
- [0285] Les silicones sont notamment décrites en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academie Press.
- [0286] Les silicones volatiles peuvent être choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60 et 260°C (à pression atmosphérique), plus particulièrement parmi :
- [0287] i) les polydialkylsiloxanes cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium, de préférence 4 à 5, tels que
- [0288] - l'octaméthylcyclotétrasiloxane et le décaméthylcyclopentasiloxane.
- [0289] On peut citer les produits commercialisés sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHODIA, "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHODIA.
- [0290] - les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane de structure chimique :
- [0291]



- [0292] On peut citer la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE.
- [0293] - les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilyl-pentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;
- [0294] ii) les polydialkylsiloxanes linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium, qui possèdent généralement une viscosité inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ , tels que le décaméthyltétrasiloxane.
- [0295] D'autres silicones entrant dans cette classe sont décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and toilettries*, Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics"; on peut citer le produit commercialisé sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE.
- [0296] Parmi les silicones non volatiles, on peut citer, seul ou en mélange, les polydialkylsiloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polydiarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et les résines de silicone, ainsi que les organopolysiloxanes (ou polysiloxanes organomodifiés, ou encore silicones organomodifiées) qui sont des polysiloxanes comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels, généralement fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, et de préférence choisi parmi les groupements aryle, les groupements aminés, les groupements alcoxy et les groupements polyoxyéthylénés, ou polyoxypropylénés.
- [0297] Les silicones organomodifiées peuvent être des polydiarylsiloxanes, notamment des polydiphénylsiloxanes, et des polyalkylarylsiloxanes fonctionnalisés par les groupes organofonctionnels mentionnés précédemment. Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl / diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés.
- [0298] Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les organopolysiloxanes comportant :
- [0299] - des groupements polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène comportant éventuellement des groupements alkyle en  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  tels que les diméthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination

- DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE; ou encore les alkyl(C<sub>12</sub>)-méthicone-copolyols, et notamment ceux commercialisés par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2-5200;
- [0300] - des groupements aminés substitués ou non, en particulier des groupements aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination GP4 Silicone Fluid et GP7100 par la société GENESEE, ou sous les dénominations Q2-8220 et DC929 ou DC939 par la société DOW CORNING ;
- [0301] - des groupements thiols, comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
- [0302] - des groupements alcoxylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
- [0303] - des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle;
- [0304] - des groupements acyloxyalkyle tels que les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.
- [0305] - des groupements anioniques du type acide carboxylique, comme par exemple décrits dans EP186507, ou du type alkyl-carboxylique comme le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU; ou encore du type 2-hydroxyalkylsulfonate ou 2-hydroxyalkylthiosulfate, comme les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL® S201" et "ABIL® S255".
- [0306] - des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP342834; on peut citer, par exemple, le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.
- [0307] Les silicones peuvent également être choisies parmi les polydialkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyl. Parmi ces polydialkylsiloxanes, on peut citer les produits commerciaux suivants :
- [0308] - les huiles SILBIONE® des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL® commercialisées par RHODIA telles que, par exemple l'huile 70 047 V 500 000;
- [0309] - les huiles de la série MIRASIL® commercialisées par la société RHODIA;
- [0310] - les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que la DC200 ayant viscosité 60 000 mm<sup>2</sup>/s ;
- [0311] - les huiles VISCASIL® de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.
- [0312] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol connus sous le nom de dimethiconol (CTFA), tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.

- [0313] Dans cette classe de polydialkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX® 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polydialkyl (C1-C20) siloxanes.
- [0314] Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :
- [0315] - les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne, ou diméthiconol (CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique également appelé cyclométhicone (CTFA) tel que le produit Q2-1401 commercialisé par la société DOW CORNING.
- [0316] Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl/méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl/diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité allant de  $1.10^{-5}$  à  $5.10^{-2}m^2/s$  à 25°C.
- [0317] Parmi ces polyalkylarylsiloxanes, on peut citer les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :
- [0318] - les huiles SILBIONE® de la série 70 641 de RHODIA;
- [0319] - les huiles des séries RHODORSIL® 70 633 et 763 de RHODIA ;
- [0320] - l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- [0321] - les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
- [0322] - les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- [0323] - certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.
- [0324] La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre un ou plusieurs additifs, différents des composés de l'invention et parmi lesquels on peut citer les tensioactifs non ioniques, cationiques, anioniques, amphotères ou zwitterioniques et leurs mélanges, les corps gras différents du milieu non aqueux de la ou des dispersions de particules et des silicones précédemment décrites, les polymères non-ioniques, ou leurs mélanges, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéiques, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les pigments minéraux ou organiques, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents solubilisants, les agents acidifiants, les agents opacifiants ou nacrants, les agents anti-oxydants, les hydroxyacides, les parfums, les agents conservateurs, les pigments et les céramides.
- [0325] Selon l'invention, la composition comprend en outre un ou plusieurs sels additionnels, différents des composés de l'invention.
- [0326] Par « sels additionnels », on entend au sens de la présente invention les sels de métaux alcalins tels que le chlorure de sodium ; les sels d'alcalino-terreux tel que le  $CaCl_2$  ; les sels d'acides organiques tels que le citrate de sodium, le lactate de sodium,



l'acétate de sodium, et leurs mélanges ; plus préférentiellement les sels de métaux alcalins et en particulier le chlorure de sodium.

- [0327] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- [0328] Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0329] La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique, de préférence un procédé de traitement des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, notamment un procédé de coiffage, c'est-à-dire de fixation et/ou de mise en forme, des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.
- [0330] Le procédé de mise en forme selon l'invention peut être réalisé sur des fibres kératiniques sèches ou humides, de préférence humides.
- [0331] A l'issue du procédé, les fibres kératiniques sont de manière avantageuse rincées à l'eau avant d'être séchées ou laissées à sécher.
- [0332] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé comprend :
- [0333] i. une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition comprenant :
- [0334] (a) une ou plusieurs dispersions de particules d'au moins un polymère, stabilisées par un ou plusieurs agents stabilisants dans un milieu non aqueux,
- [0335] (b) un ou plusieurs polymères cationiques, et
- [0336] (c) un ou plusieurs polymères anioniques suivie de :
- [0337] i. une étape de rinçage des fibres kératiniques, de préférence à l'eau
- [0338] La présente invention concerne enfin l'utilisation d'une composition telle que décrite ci-avant pour le traitement cosmétique, et notamment pour le coiffage des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0339] Plus particulièrement, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition telle que décrite ci-avant pour le coiffage des cheveux, c'est-à-dire la mise en forme et/ou la fixation (le maintien) de la coiffure.
- [0340] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.
- [0341] EXEMPLES
- [0342] Exemple de préparation
- [0343] Dans une première étape, on a introduit dans un réacteur 1300 g d'isododécane,

315,2 g d'acrylate d'isobornyle, 12,5 g d'acrylate de méthyle, 12,5 g d'acrylate d'éthyle et 3,4 g de tertiobutylperoxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S de Akzo).

[0344] Le mélange a été chauffé à 90°C, sous argon et sous agitation puis ajout après réaction de 540 g d'isododécane et de 360 g d'acétate d'éthyle.

[0345] Après 2 heures de réaction, dans le pied de cuve du réacteur, on a ajouté 1430 g d'isododécane et on a chauffé le mélange à 90 °C.

[0346] Dans une deuxième étape, on a introduit en 2 h 30 par une coulée un mélange 145 g d'acrylate de méthyle, 934 g d'acrylate d'éthyle, 157 g d'acide acrylique, 12,36 g de Trigonox 21S, 741,6 g d'isododécane et 494,4 g d'acétate d'éthyle. Après réaction, ajout de 3 litres d'un mélange isododécane/acétate d'éthyle (60/40 poids/poids) et évaporation totale de l'acétate d'éthyle et partielle de l'isododécane pour obtenir un extrait sec de 50 % en poids.

[0347] On a obtenu une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle

[0348] La dispersion huileuse contient au total (stabilisant + particules) 10 % d'acide acrylique, 10% d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20% d'acrylate d'isobornyle.

[0349] Les particules de polymère de la dispersion ont une taille moyenne en nombre d'environ 160 nm.

[0350] Exemples de compositions

[0351] Exemple 1

[0352] Les compositions (A1), (A2) (A3), (A4), (A5), (A6) et (A7) ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs, exprimées en pourcentage massique de matière active, par rapport au poids total de chaque composition, sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

[0353]

[Tableaux2]

	A1 (inv)	A2	A3	A4	A5	A6	A7
AMMONIUM POLY- ACRYLOYL DIMETHYL TAURATE (HOSTACERIN AMPS®)	1,615	1,615		1,615		1,615	
POLYQUATERNIUM-6 7( SOFTCAT POLYMER SL-100)	1,29		1,29	1,29			1,29
Chlorure de sodium	2	2	2	2	2	2	2
Dispersion selon l'exemple 1 de pré- paration à 50% dans l'isododécane	1,75 MA				1,75 MA	1,75 MA	1,75 MA
Eau qsp	100	100	100	100	100	100	100

[0354] Chacune des compositions (A1) à (A7) ainsi obtenues a été appliquée sur des mèches de cheveux naturelles préalablement lavées avec un shampooing DOP de 2,7g, à raison de 1 g de composition par mèche

[0355] Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées à l'eau pendant 15 secondes. Les mèches sont ensuite essorées à l'aide d'une serviette puis déposées à plat et mises à sécher à l'air libre.

[0356] A l'issue de ce traitement, la fixation et la tenue de la forme ont été évaluées sur cheveux secs, par 6 experts entraînés.:

-La fixation a été évaluée en réalisant une pression sur la mèche entre deux doigts de la main : plus la mèche de cheveux est difficile à craquer, plus la fixation est forte

- La tenue a été évaluée en soumettant la mèche à trois passages de doigts de la racine vers la pointe : plus la mèche conserve après passage de doigts sa structure initiale, plus la tenue est importante.

Ces deux paramètres sont notés de 0 à 5. La borne minimale de ces deux paramètres est acquise après mouillage d'une mèche non traitée à l'eau : la fixation ainsi que la tenue sont nulles. La borne maximale est obtenue après application sur mèche du gel coiffant fixation béton de la marque Vivelle Dop: ses paramètres de fixation et de tenue sont chacun 5 sur 5.

[0357] Résultats

[0358] [Tableaux3]

	A1 (invention)	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Fixation	3	0	0	1,5	1,5	1,5	0
Tenue de la fixation	3	0	0	1,5	0,5	0,5	0

[0359] Les mèches traitées avec la composition (A1) présentent une bonne fixation et une bonne tenue de la fixation.

[0360] De plus les mèches ont un toucher qui n'est ni collant ni gras.

[0361] Exemples 2 à 5

[0362] Les compositions 2 à 5 ont été préparées à partir des ingrédients ci-dessous.

[0363]

[Tableaux4]

	2	3	4	5
AMMONIUM POLY-ACRYLOYL DIMETHYL TAURATE (HOSTACERIN AMPS®)		0,91	1,61	
AMP-ACRYLATES /ALLYL METHACRYLATE COPOLYMER (FIXATE G100 L de LUBRIZOL)	1,06		1,06	
CARRAGEENAN (SATIAGUM VPC 430 de CARGILL)				1,26
VINYLAMINE/VINYLFORMAMIDE COPOLYMER (LUVIQUAT 9030 de BASF)	0,94			
HYDROXYPROPYL GUAR HYDROXYPROPYLTRIMONIUM CHLORIDE (JAGUAR C162 de SOLVAY)		1,09		
POLYQUATERNIUM-67(SOFTCAT POLYMER SL-100)				
CHITOSAN (KIONUTRIME CSG de KITOZYME)				0,74
Chlorure de sodium	10	2	10	5
Dispersion selon l'exemple 1 de préparation à 50% dans l'isododécane	2,5 MA	2,5 MA	2,5 MA	2,5 MA
Eau qsp	100 g	100 g	100 g	100 g

[0364] Les mèches traitées avec les compositions 2 à 5 présentent une bonne fixation et une bonne tenue de la fixation.

## Revendications

[Revendication 1]

Composition comprenant :

- a. une ou plusieurs dispersions de particules d'au moins un polymère, stabilisées par un ou plusieurs agents stabilisants dans un milieu non aqueux,
- b. un ou plusieurs polymères cationiques, et
- c. un ou plusieurs polymères anioniques ,

l'agent stabilisant est un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle, le polymère sous forme de particules (a) est choisi parmi les polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques et leurs mélanges, les polymères cationiques sont choisis parmi les homo- ou copolymères comportant un ou plusieurs motifs issus de la vinylamine et éventuellement un ou plusieurs motifs issus du vinylformamide. les polysaccharides cationiques, les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium et leurs mélanges, les polymères anioniques sont choisis parmi les homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacryliques réticulés ou non et leurs sels, les homopolymères réticulés ou non d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs sels et leurs copolymères réticulés ou non d'acrylamide et leurs sels, le polymère anionique séquencé ramifié acrylate de butyle/acide acrylique/acide méthacrylique, les polysaccharides anioniques, seuls ou en mélanges.

[Revendication 2]

. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (a) est un polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

[Revendication 3]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (a) comprend un monomère acide à insaturation éthylénique ou leur anhydride choisi parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide maléique et l'anhydride maléique.

[Revendication 4]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (a) est choisi parmi :

- les homopolymères d'acrylate de méthyle,
- les homopolymères d'acrylate d'éthyle,
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle,
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide

acrylique,

- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique,
- les copolymères acrylate de méthyle/acide acrylique,
- les copolymères acrylate d'éthyle/acide acrylique,
- les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique,
- les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu non aqueux comprend au moins une huile choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, et leurs mélanges.

[Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu non aqueux comprend au moins une huile hydrocarbonée, de préférence choisie parmi :

- (i) les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone,
- (ii) les esters à chaîne courte, ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total;
- (iii) les huiles hydrocarbonées d'origine végétale ;
- (iv) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- (v) les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique ;
- (vi) les esters de synthèse ;
- (vii) les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone; et
- (viii) leurs mélanges.

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent stabilisant est un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents de préférence selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur à 4, plus préférentiellement supérieur à 4,5, et mieux encore supérieur ou égal à 5.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale en dispersion(s) de particules va de 0,1 à 20% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids,

- mieux de 1 à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polymères cationiques sont choisis les polysaccharides cationiques.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur du ou des polymères cationiques va de 0,05 à 15% en poids, de préférence de 0,5 à 10% en poids, et plus préférentiellement de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur du ou des polymères anioniques va de 0,05 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, et mieux encore de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral polymère(s) cationique(s) / polymère(s) anionique(s) va de 10/90 à 90/10, mieux de 20/80 à 80/20, de préférence ce rapport pondéral va de 30/70 à 70/30, et plus préférentiellement de 40/60 à 60/40.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'eau.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend de l'eau en une teneur allant de 30 à 98% en poids, de préférence de 50 à 98% en poids, et plus préférentiellement de 65 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 15] Procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 16] Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour le coiffage des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2018/230673 A1 (OREAL [FR]; SHIROYA  
TOSHIFUMI [JP] ET AL.)  
20 décembre 2018 (2018-12-20)

FR 3 075 628 A1 (OREAL [FR])  
28 juin 2019 (2019-06-28)

WO 03/066010 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH  
[DE]; PANZER CLAUDIA [DE]; WACHTER ROLF  
[DE]) 14 août 2003 (2003-08-14)

EP 0 853 470 A1 (OREAL [FR])  
22 juillet 1998 (1998-07-22)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT