

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

①① N° de publication : **3 032 117**

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

②① N° d'enregistrement national : **15 50690**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/891** (2017.01), A 61 K 8/72, A 61 Q 5/12,
A 45 D 34/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT UNE SILICONE FONCTIONNALISEE PAR AU MOINS UN MOTIF ALCOXYSILANE ET UN POLYMERE FIXANT NON IONIQUE OU ANIONIQUE.

②② Date de dépôt : 29.01.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.08.16 Bulletin 16/31.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 16.03.18 Bulletin 18/11.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : PLOS GREGORY, DAUBRESSE
NICOLAS, LERDA PATRICIA et FAVREAU VALERIE.

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

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

FR 3 032 117 - B1



**COMPOSITION COMPRENANT UNE SILICONE FONCTIONNALISEE PAR AU
MOINS UN MOTIF ALCOXYSILANE ET UN POLYMERE FIXANT NON IONIQUE OU
ANIONIQUE**

La présente invention concerne une composition capillaire comprenant une ou
5 plusieurs silicones particulières et un ou plusieurs polymères fixants non ioniques
et/ou anioniques. La présente invention concerne également un procédé pour la mise
en forme et/ou le maintien de la coiffure mettant en œuvre ladite composition.

Dans le domaine du coiffage, en particulier parmi les produits destinés à la mise
en forme et/ou au maintien de la coiffure, les compositions capillaires les plus
10 répandues sur le marché de la cosmétique sont des compositions essentiellement
constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou hydroalcoolique et d'un ou
plusieurs polymères, appelés polymères fixants, qui sont généralement des
polymères filmogènes. Ces polymères ont ainsi pour fonction de réaliser des
soudures entre les cheveux de manière à pouvoir structurer la coiffure et lui apporter
15 une tenue durable.

Cependant, certains polymères fixants entraînent un durcissement de la
chevelure. Cet inconvénient conduit à une coiffure figée et à un démêlage souvent
difficile en fin de journée, les cheveux présentant un toucher sec.

Pour améliorer le toucher cosmétique des cheveux, il est connu d'ajouter des
20 composés siliconés ou oxyéthylénés. Toutefois, ce type d'association a tendance à
faire diminuer le niveau de fixation des compositions et à diminuer la tenue de la
coiffure.

Cependant, ces produits ne donnent pas entière satisfaction, notamment en
termes d'équilibre entre le pouvoir de fixation et les qualités cosmétiques de la
25 chevelure, et notamment le toucher des cheveux lors du séchage, dès après
l'application et après l'élimination par brossage. Soit on obtient un niveau très élevé
de fixation avec un produit qui apparaît comme collant lors du séchage, puis rigide,
sec, voire rêche. Soit on obtient un toucher qui reste relativement naturel mais avec un
faible niveau de fixation.

30 Il existe donc un réel besoin de trouver des compositions, notamment pour le
coiffage, qui permettent un bon niveau de fixation et de maintien de la coiffure,
durable, tout en apportant un toucher cosmétique aux cheveux.

La Demanderesse a trouvé de manière surprenante et inattendue que
l'association d'un ou plusieurs polymères à motif silicone porteurs de groupements
35 fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle et d'un ou plusieurs polymères fixants non

dans laquelle :

- Z_2 représente un groupe $-\text{CH}_2\text{-NR}_3\text{R}_4$;

- Z_3 représente un groupe OR_5 ou R_6 ;

- R_1 représente un groupe alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_6$,

5 - R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe R_7 ; R_4 représente un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou un groupe cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_6$; ou

- R_3 et R_4 pouvant former avec l'atome d'azote les portant un hétérocycle de 5 à 8 chaînons et comportant de 1 à 3 hétéroatomes,

- R_5 , R_6 , R_7 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_6$, et

10 - R_a , R_b , identiques ou différents représentent un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_2$, n représente un entier supérieur à 1.

De préférence, les groupes alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_6$ sont des groupes méthyle ou éthyle.

De préférence, R_1 est un groupement éthyle.

15 Lorsque R_4 représente un groupe cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_6$, il représente de préférence un groupe cycloalkyle en C_6 tel que cyclohexyle.

De préférence, n varie de 1 à 10000, de préférence de 5 à 1000, de préférence encore de 8 à 400.

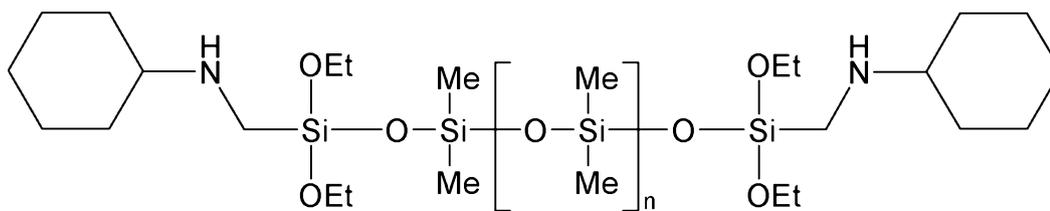
20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, Z_2 représente un groupe $-\text{CH}_2\text{-NR}_3\text{R}_4$, R_4 représente un groupe alkyle, de préférence un cyclohexyle, R_3 représente un atome d'hydrogène et R_5 représente un groupement éthyle.

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, R_3 et R_4 forment avec l'atome d'azote les portant un hétérocycle de 5 à 8 chaînons et comportant de 1 à 3 hétéroatomes. De préférence encore, R_3 et R_4 forment avec l'azote qui les porte un groupement cyclique, de préférence morpholino et R_5 représente un groupement éthyle.

De préférence, dans la formule (I), $\text{SiR}_a\text{R}_b\text{-}[\text{OSiR}_a\text{R}_b]_n\text{-}$ est un motif issu d'une silicone linéaire de masse moléculaire moyenne en poids (M_w) allant de 200 à 40000, plus préférentiellement de 400 à 25000 g/mol.

30 A titre d'exemples de polymères mis en utilisables selon l'invention, on citera :

- les polymères de formule (Ia)

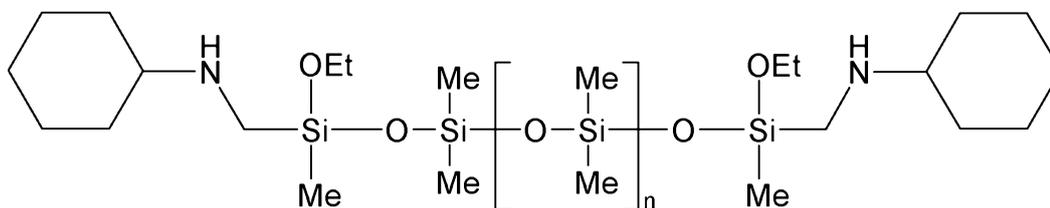


(1a)

Les polymères de formule (1a) peuvent être obtenus par réaction d'une silicone à terminaisons hydroxyles, avec le triéthoxycyclohexylaminométhylsilane suivant notamment les techniques décrites dans le document WO2005108495.

Selon un exemple particulier, le polymère (1aa), répondant à la formule (1a) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids Mw de 4750 g/mol.

10 - les polymères de formule (1b)

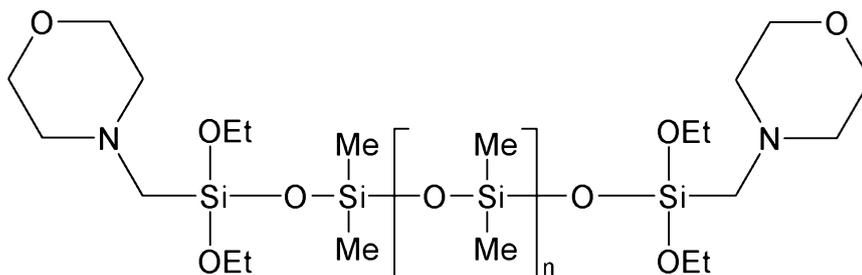


(1b)

Les polymères de formule (1b) peuvent être obtenus par réaction d'une silicone à terminaisons hydroxyles, avec le diéthoxycyclohexylaminométhyl, méthylsilane, suivant notamment les techniques décrites dans le document WO2005108495.

Selon un exemple particulier, le polymère (1ba), répondant à la formule (1b) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids Mw de 4750g/mol.

20 - les polymères de formule (1c)



(1c)

Les polymères de formule (Ic) peuvent être obtenus par réaction d'une silicone à terminaisons hydroxyles, avec le triéthoxymorpholinométhylsilane suivant notamment les techniques décrites dans le document WO2009019165.

5 Selon un exemple particulier, le polymère (Ica), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids M_w de 4750 g/mol.

Selon un autre exemple particulier, le polymère (Icb), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids, de 10600 g/mol.

10 Selon un autre exemple particulier, le polymère (Icc), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids, de 14600 g/mol.

15 Selon un autre exemple particulier, le polymère (Icd), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids M_w , de 21100 g/mol.

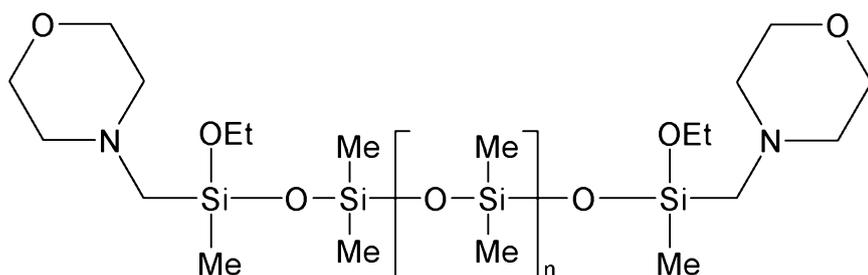
Selon un autre exemple particulier, le polymère (Ice), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids M_w , de 550 g/mol.

20 Selon un autre exemple particulier, le polymère (Icf), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids M_w , de 1000 g/mol.

Selon un autre exemple particulier, le polymère (Icg), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids M_w , de 1200 g/mol.

25 Selon un autre exemple particulier, le polymère (Ich), répondant à la formule (Ic) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids M_w , de 1700 g/mol.

- les polymères de formule (Id)



30

(Id)

Les polymères de formule (Id) peuvent être obtenus par réaction d'une silicone à terminaisons hydroxyles, avec le diéthoxymorpholinométhylméthylsilane suivant notamment les techniques décrites dans le document WO2009019165.

5 Selon un exemple particulier, le polymère de formules (Ida), répondant à la formule (Id) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids Mw, de 4750 g/mol.

Selon un autre exemple particulier, le polymère de formules (Idb), répondant à la formule (Id) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids Mw, de 10600g/mol.

10 Selon un autre exemple particulier, le polymère de formules (Idc), répondant à la formule (Id) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids Mw, de 14600g/mol.

15 Selon un autre exemple particulier, le polymère de formules (Idd), répondant à la formule (Id) est obtenu suivant le schéma opératoire présenté ci-dessus, en partant d'une silicone de masse moléculaire moyenne en poids Mw de 21100g/mol.

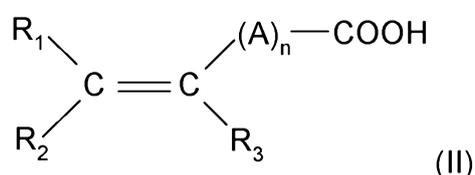
20 La teneur du ou des polymères à motif silicone porteurs de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle, de préférence de formule (I) dans la composition les contenant varie généralement de 0,1 % à 40 % en poids, de préférence de 0,5 % à 30% en poids et plus particulièrement de 1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition dans laquelle ils sont mis en œuvre.

La composition de l'invention comprend également un ou plusieurs **polymères fixants anioniques** et/ou un ou plusieurs **polymères fixants non ioniques**.

25 Au sens de l'invention on entend par polymère fixant tout polymère susceptible par application sur les cheveux de conférer une forme à la chevelure ou de permettre le maintien d'une forme déjà acquise.

A titre de **polymères fixants 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.

30 Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères monoacides ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, 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, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle.

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

Les polymères fixants anioniques à groupements carboxyliques ou sulfoniques préférés sont :

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. On peut également citer les copolymères AMP-acrylates / C₁-C₁₈ alkylacrylate / C₁-C₈ alkylacrylamide / hydroxyéthylacrylate commercialisés par la société GOO CHEMICAL sous la référence commerciale PLASCIZE® L-9700 ou PLASCIZE® L-9700U.

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 C₁-C₄.

Comme autre polymère fixant anionique de cette famille, on peut aussi citer le polymère anionique séquencé branché acrylate de butyle/acide acrylique/acide méthacrylique vendu sous la dénomination Fixate G-100 L par la société LUBRIZOL (nom INCI AMP-ACYLATES/ALLYL METHACRYLATE COPOLYMER).

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 α ou β -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.

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.

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.

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 α -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.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

F) Les polymères comprenant les groupements sulfoniques. Ces polymères peuvent être des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphthalène-sulfonique, acrylamido-alkylsulfonique, sulfoisophthalates.

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- 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 ;

- 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 ;

5 - les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631 ;

G) les polymères siliconés anioniques greffés ;

10 Les polymères siliconés greffés utilisés sont choisis préférentiellement parmi les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.

H) Les polyuréthanes anioniques, pouvant comporter des greffons silicones et des silicones à greffons hydrocarbonés.

15 A titre d'exemples de polyuréthane fixant, on peut notamment citer le copolymère acide diméthylolpropionique/isophorone-diisocyanate/néopentylglycol/polyesterdiols (connu aussi sous le nom de polyuréthane-1, appellation INCI) vendu sous la marque Luviset® PUR par la société BASF, le copolymère acide diméthylol-propionique/isophorone-diisocyanate/néopentylglycol/ polyesterdiols/ diamine siliconée (connu aussi sous le nom de polyuréthane-6, appellation INCI) vendu sous la marque Luviset® Si PUR A
20 par la société BASF.

Comme autre polyuréthane anionique, on peut aussi utiliser l'AVALURE UR 450.

On peut également utiliser les polymères à groupements sulfoisophtalates, tels que les polymères AQ55 et AQ48 commercialisés par la société EASTMAN.

25 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 d'acide méthacrylique tels que les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle, notamment en dispersion aqueuse, tels que les
30 LUVIFLEX SOFT et LUVIMER MAE commercialisés par la société BASF. Des 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/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-2930 par la société AKZO NOBEL, les polymères dérivés d'acides ou
35 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.

5 Encore plus préférentiellement, le ou les polymères fixants anioniques sont choisis parmi les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, et les copolymères d'acide crotonique.

Les **polymères fixants non ioniques** utilisables selon la présente invention sont choisis, par exemple, parmi :

- 10 - les polyalkyloxazolines,
 - les homopolymères d'acétate de vinyle,
 - les copolymères d'acétate de vinyle, tels que, par exemple, les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ou les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléïque, par exemple,
- 15 de maléate de dibutyle,
 - les homopolymères et copolymères d'esters acryliques, tels que, par exemple, les copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle, tels que les produits proposés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL® AC-261 K et EUDRAGIT® NE 30 D, par la société BASF sous la dénomination 8845, par la
- 20 société HOECHST sous la dénomination APPRETAN® N9212,
 - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisis, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle, tels que les produits proposés sous la dénomination CJ 0601 B par la société ROHM & HAAS,
 - les homopolymères de styrène,
- 25 - les copolymères de styrène comme, par exemple, les copolymères de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle, tels que les produits MOWILITH® LDM 6911, MOWILITH® DM 611 et MOWILITH® LDM 6070 proposés par la société HOECHST, les produits RHODOPAS® SD 215 et RHODOPAS® DS 910 proposés par la société RHONE POULENC, les copolymères de styrène, de méthacrylate d'alkyle et
- 30 d'acrylate d'alkyle, les copolymères de styrène et de butadiène, ou les copolymères de styrène, de butadiène et de vinylpyridine,
 - les polyamides,
 - les homopolymères de vinyl lactame, tels que les homopolymères de vinylpyrrolidone, le polyvinylcaprolactame commercialisé sous la dénomination
- 35 Luviskol® PLUS par la société BASF,

- les copolymères de vinyl lactame, tels qu'un copolymère poly(vinylpyrrolidone/vinyl lactame) vendu sous le nom commercial Luvitec[®] VPC 55K65W par la société BASF, les copolymères poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle) comme ceux commercialisés sous la dénomination PVPVA[®] S630L par la société ISP, Luviskol[®] VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 et VA 28 par la société BASF, et les terpolymères poly(vinylpyrrolidone/acétate de vinyle/propionate de vinyle) comme, par exemple, celui commercialisé sous la dénomination Luviskol[®] VAP 343 par la société BASF, et

-les poly(alcool vinylique).

10 Les groupes alkyles des polymères non ioniques mentionnés ci-dessus ont, de préférence, de 1 à 6 atomes de carbone..

De préférence, le ou les polymères fixants non ioniques sont choisis parmi les homopolymères de vinyl lactame et les copolymères de vinyl lactame.

15 De préférence, la composition comprend au moins un polymère fixant anionique.

Le ou les polymères fixants non ioniques et/ou un ou plusieurs polymères fixants anioniques est ou sont de préférence présent(s) en une quantité allant de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,5 à 15 % en poids, mieux de 1 à 10 % par rapport au poids total de la composition dans laquelle ils sont mis en œuvre.

20

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs **catalyseurs** pour catalyser les réactions d'hydrolyse-condensation des fonctions alcoxy-silanes du polymère à motif silicone porteur de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle.

25 Le catalyseur peut être choisi parmi les acides et les bases.

L'acide peut être choisi parmi les acides minéraux et les acides organiques.

L'acide peut être en particulier choisi parmi l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, et l'acide phosphorique, de préférence l'acide chlorhydrique.

30 La base peut être choisie parmi les bases minérales et les bases organiques.

La base peut être choisie parmi l'ammoniac, la soude.

35 Selon un mode de réalisation particulier, le catalyseur peut ne pas être présent dans la composition et être mélangé au moment de l'emploi à la composition comprenant le ou les polymères à motif silicone porteurs de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle, ou encore être appliqué de façon séquentielle sur les

cheveux avant ou après la composition comprenant le ou les polymères à motif silicone porteurs de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle.

Le ou les catalyseurs peuvent représenter de 0,0001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,001 % à 5% en poids et plus particulièrement de 0,01 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition le(s) contenant.

La composition peut être **aqueuse** ou anhydre. Lorsqu'elle en contient, la composition contient de préférence moins de 5% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la composition est anhydre. Par «composition anhydre», on entend au sens de la présente invention, une composition présentant une teneur en eau inférieure à 3 % en poids, de préférence inférieure à 2% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou une composition qui ne contient pas d'eau ajoutée, c'est-à-dire que l'eau éventuellement présente dans la composition selon l'invention est plus particulièrement de l'eau liée, comme l'eau de cristallisation des sels ou des traces d'eau absorbées par les matières premières utilisées dans la réalisation des compositions.

La ou les compositions selon l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs **solvants organiques**, de préférence choisis parmi les alcools, les alcanes, les esters, les silicones et leurs mélanges.

Les alcools sont des monoalcools linéaires ou ramifiés en C1-C6 ou des polyols.

Les esters peuvent être naturels ou synthétiques.

Les esters peuvent être notamment choisis parmi les huiles végétales et les esters d'acides gras ou d'alcools gras comme le myristate d'isopropyle.

Les alcanes peuvent être notamment choisis parmi les alcanes linéaires ou ramifiés en C6-C15 et les huiles de paraffine.

Les silicones peuvent être notamment choisis parmi les silicones cycliques comportant de 4 à 6 atomes de silicium et les polydiméthylsiloxanes linéaires.

De préférence, le solvant organique est choisi parmi l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le glycérol, l'undécane, le tridécane, l'isododécane, le myristate d'isopropyle, l'adipate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, les silicones linéaires de bas poids moléculaire ou les silicones cycliques telles que la cyclopentasiloxane, ainsi que leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le solvant est choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, et leurs mélanges.

Les solvants organiques qui peuvent être utilisés dans la composition de l'invention sont des liquides qui ont de préférence une viscosité à 25°C et à pression atmosphérique inférieure ou égale à 100 Cst.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les solvants organiques peuvent représenter de
5 10 à 99,8 % et, de préférence, de 30 à 98 % en poids, mieux de 35 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition qui les contient.

La composition selon l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs additifs choisis parmi les agents plastifiants, les tensioactifs, et en particuliers les tensioactifs non ioniques et/ou phosphatés, les silicones, les esters gras, les alcools gras, les
10 polymères anioniques ou non ioniques différents des polymères fixants, les polymères cationiques, amphotères ou zwitterioniques, les parfums, les colorants, les filtres UV protecteurs, les acides, les bases, les nacres, les paillettes.

Ces additifs peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition,
15 lorsque le ou les agent(s) propulseur(s) sont présents dans la composition.

L'homme de métier veillera à choisir ces éventuels additifs et leurs quantités de manière à ce qu'ils ne nuisent pas aux propriétés des compositions de la présente invention.

La composition peut se présenter sous la forme d'une solution, d'une dispersion
20 ou d'une émulsion. Le polymère à motif silicone porteurs de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle) peut être émulsionné en émulsion huile dans l'eau, eau dans l'huile ou en émulsion multiple.

La composition selon l'invention peut se présenter entre autres sous forme de liquides plus ou moins épaissis, de gels, de crèmes, de pâtes ou de mousses.

La composition conforme à l'invention peut être conditionnée par exemple dans
25 un pot, dans un tube, un flacon pompe ou dans un dispositif aérosol usuel en cosmétique.

La composition selon l'invention peut, lorsqu'elle est destinée à être conditionnée dans un dispositif de type aérosol, contenir un ou plusieurs agents
30 propulseurs.

Des exemples d'agent propulseur utilisable dans la composition de la présente invention, sont des gaz liquéfiés comme le diméthyléther, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés tels que le 1,1-difluoroéthane, ou des hydrocarbures volatils, tels que notamment les alcanes en C₃₋₅, comme le propane, l'isopropane, le n-butane,
35 l'isobutane, le pentane, ou des gaz comprimés comme l'air, l'azote, le gaz carbonique, et leurs mélanges.

Préférentiellement, on peut citer le diméthyléther, l'air comprimé et les alcanes en C₃₋₅ et en particulier le propane, le n-butane, l'isobutane et leurs mélanges.

Le ou les agents propulseurs peuvent être présents dans la composition ou, en variante, dans le récipient contenant la composition, mais séparé(s) de la composition.

Le ou les agents propulseurs sont de préférence présents dans la composition.

Lorsque le ou les agent(s) propulseur(s) sont présents dans la composition, il(s) est ou sont de préférence présent(s) en une quantité allant de 2 à 90 % en poids par rapport au poids total de la composition.

En particulier, lorsque la composition est distribuée sous forme de spray aérosol, la composition comprend un gaz propulseur dans une teneur allant de préférence de 10 à 90 % en poids, mieux de 15 à 80 % en poids, et encore plus préférentiellement de 20 à 75 % par rapport au poids total de ladite composition.

Lorsque la composition est distribuée sous forme de mousse aérosol, la composition comprend un gaz propulseur dans une teneur allant de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

Dans le cas des aérosols mousses, la composition introduite dans le dispositif aérosol peut par exemple se présenter sous forme de lotion, de dispersions ou d'émulsions qui, après distribution à partir du dispositif aérosol, forme des mousses à appliquer sur les matières kératiniques.

Ces mousses sont de préférence suffisamment stables pour ne pas se liquéfier rapidement et de préférence doivent également disparaître rapidement, soit spontanément, soit lors du massage servant à faire pénétrer et/ou à répartir la composition sur les matières kératiniques et plus particulièrement la chevelure et/ou les cheveux.

Dans le cas des aérosols mousses, la composition peut en outre contenir au moins un agent tensioactif cationique, non-ionique, anionique ou amphotère.

De préférence, la composition est distribuée sous forme de spray aérosol, la composition se présentant alors sous forme de laque.

L'invention concerne aussi un dispositif aérosol qui comprend un récipient contenant une composition capillaire décrite précédemment et un agent propulseur.

Comme déjà mentionné précédemment, le récipient renferme à la fois le ou les agents propulseurs et les autres ingrédients de la composition, en un seul compartiment, ou en variante dans deux compartiments. Selon cette dernière variante, le récipient peut être constitué par un bidon aérosol externe comportant une

poche interne soudée hermétiquement à une valve. Les différents ingrédients de la composition sont introduits dans la poche interne et un agent propulseur est introduit entre la poche et le bidon à une pression suffisante pour faire sortir le produit sous forme d'un spray.

5 Le récipient est équipé à son extrémité supérieure d'une valve assurant l'étanchéité du système.

Sur cette valve, vient s'adapter un moyen de distribution sur lequel l'utilisateur peut appuyer pour provoquer la sortie du produit. Ce moyen de distribution est également appelé diffuseur. Il peut comporter un unique orifice de pulvérisation, par
10 exemple à sortie directe ou à canaux tourbillonnaires. En variante, il peut comporter plusieurs orifices de pulvérisation.

L'invention concerne aussi un procédé de mise en forme et/ou de maintien de la coiffure qui consiste à appliquer sur les cheveux la composition capillaire décrite
15 précédemment au moyen du dispositif qui vient d'être décrit.

Selon un mode de réalisation particulier, l'application peut être faite en un temps. Dans ce cas, on pulvérisera une composition contenant à la fois un ou plusieurs polymères à motif silicone porteur de groupements fonctionnels alcoxy-
(aminométhyl)-silyle de préférence de formule (I), un ou plusieurs polymères fixants
20 non ionique(s) et/ou un ou plusieurs polymères fixants anioniques, et éventuellement un ou plusieurs catalyseurs tels que définis précédemment.

Dans ce mode de réalisation en un temps, la composition pulvérisée sur les cheveux peut résulter du mélange d'une composition comprenant un ou plusieurs polymères à motif silicone porteur de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-
25 silyle, de préférence formule (I), et un ou plusieurs polymères fixants non ionique(s) et/ou un ou plusieurs polymères fixants anioniques, et d'une composition comprenant un ou plusieurs catalyseurs tels que définis précédemment.

Selon un autre mode de réalisation, l'application peut être effectuée en deux temps : dans une étape (A) on applique la composition comprenant un ou plusieurs catalyseurs tels que définis précédemment, dans une étape (B) on pulvérise la composition comprenant un ou plusieurs polymères à motif silicone porteur de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle de préférence de formule (I), et un ou plusieurs polymères fixants non ionique(s) et/ou un ou plusieurs polymères fixants anioniques. Dans ce mode de réalisation, on peut réaliser l'étape (A), puis
30 l'étape (B), ou bien l'étape (B) puis l'étape (A), avec ou sans séchage intermédiaire.
35

De préférence, on réalise l'étape (A), puis l'étape (B). Dans ce mode de réalisation particulier, on réalise de préférence un séchage intermédiaire.

5 L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants qui sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Exemple

Les compositions selon l'invention suivantes ont été préparées à partir des ingrédients indiqués dans les tableaux ci-dessous, en gramme de matière active :

10

	1	2	3	4
Polymère Ic (PM=13100)	4,0	4,0	2,2	2,2
Polyvinylpyrrolidone ⁽¹⁾	8,0	-	4,4	-
Copolymère Vinylpyrrolidone / acétate de vinyle ⁽²⁾	-	8,0		4,4
Diméthyléther	-	-	45	45
Isopropanol	Qs 100	Qs 100	Qs 100	Qs 100

⁽¹⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Luviskol® K30 par BASF

⁽²⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Luviskol® VA64 par BASF

	5	6	7	8	9
Polymère Ic (PM=13100)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Terpolymère acétate de vinyle / acide crotonique / néodécanoate de vinyle ⁽³⁾	8,0	8,0	-	-	-
Terpolymère acide acrylique / acétate d'éthyle N- tertiobutylacrylamide ⁽⁴⁾			8,0		
Copolymère d'acétate de vinyle / acide crotonique ⁽⁵⁾				8,0	
Polydiméthyl / méthylsiloxane à groupements propylthio-3- acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique ⁽⁶⁾					8,0

Aminométhylpropanol	-	0,9	-	-	-
Isopropanol	Qs 100				

⁽³⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Resyn 28-2930® par Akzo Nobel

⁽⁴⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Ultrahold Strong® par BASF

⁽⁵⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Luviset CA66® par BASF

⁽⁶⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale LO-21 par 3M

	10	11	12	13	14
Polymère Ic (PM=13100)	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Terpolymère acétate de vinyle / acide crotonique / néodécanoate de vinyle ⁽³⁾	4,4	4,4	-	-	-
Terpolymère acide acrylique / acétate d'éthyle N- tertiobutylacrylamide ⁽⁴⁾	-	-	4,4	-	-
Copolymère d'acétate de vinyle / acide crotonique ⁽⁵⁾	-	-	-	4,4	-
Polydiméthyl / méthylsiloxane à groupements propylthio-3- acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique ⁽⁶⁾	-	-	-	-	4,4
Diméthyléther	45	45	45	45	45
Isopropanol	Qs 100				

5

⁽³⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Resyn 28-2930® par Akzo Nobel

⁽⁴⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Ultrahold Strong® par BASF

⁽⁵⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale Luviset CA66® par BASF

⁽⁶⁾ : Vendu sous la dénomination commerciale LO-21 par 3M

10

Pour chaque composition 1 à 14, on a également préparé une composition comparative ne comprenant pas de polymère.

15 On a introduit les compositions aérosols 3, 4 et 10 à 14 préparées ci-dessus ainsi que leurs compositions comparatives respectives dans un dispositif de distribution aérosol qui a les caractéristiques suivantes :

- une valve équipée d'un gicleur présentant une taille d'orifice de 0,41 mm et une taille d'orifice interne de 2,03 mm,
- un diffuseur muni d'une buse à canaux tourbillonnaires dont l'orifice mesure 0,38 mm de diamètre.

5 On a pulvérisé 1,5 g de ces compositions aérosol sur des mèches de cheveux secs de 5,4 g disposées en éventail (pulvérisation recto et verso).

10 On obtient un niveau de fixation avec les compositions selon l'invention supérieur ou égal à celui obtenu avec les compositions comparatives. La fixation est en outre plus durable dans le temps ou équivalente avec les compositions selon l'invention qu'avec les compositions comparatives. La tenue de la fixation en milieu humide est en outre améliorée avec les compositions selon l'invention par rapport aux compositions comparatives.

15 Par ailleurs, on obtient un toucher beaucoup plus lisse des cheveux dès le début du séchage des compositions selon l'invention et plus encore après séchage.

5. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle n varie de 1 à 10000, de préférence de 5 à 1000, de préférence encore de 8 à 400.
- 5
6. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle $\text{SiR}_a\text{R}_b\text{-[OSiR}_a\text{R}_b\text{]}_n\text{-}$ de la formule (I) est un motif issu d'une silicone linéaire de masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 200 à 40000, plus préférentiellement de 400 à 25000 g/mol.
- 10
7. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères à motif silicone porteurs de groupements fonctionnels alcoxy-(aminométhyl)-silyle, de préférence de formule (I), représentent de 0,1 % à 40 % en poids, de préférence de 0,5 % à 30% en poids et plus particulièrement de 1 à 15 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
8. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les polymères fixants anioniques sont choisis parmi les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide crotonique, 20 les polyacrylamides à groupements carboxylates, les homopolymères ou copolymères à groupes sulfoniques, les polyuréthanes anioniques, et les polymères siliconés greffés anioniques, de préférence parmi les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et les copolymères d'acide crotonique.
- 25
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères fixants non ioniques sont choisis parmi les polyalkyloxazolines ; les homopolymères d'acétate de vinyle ; les copolymères d'acétate de vinyle; les homopolymères et copolymères d'esters acryliques; les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique; les homopolymères de 30 styrène ; les copolymères de styrène; les polyamides ; les homopolymères de vinylactame; les copolymères de vinylactame; et les alcools polyvinyliques, de préférence parmi les homopolymères de vinylactame et les copolymères de vinylactame.
- 35
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les polymères fixants anioniques et/ou non ioniques sont présents

dans la composition dans une teneur allant de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,5 à 15%, mieux de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

11. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un solvant organique, de préférence
5 choisi parmi les alcools, les alcanes, les esters, les silicones et leurs mélanges, préférentiellement choisi parmi l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le glycérol, le undécane, le tridécane, l'isododécane, le myristate d'isopropyle, l'adipate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, les silicones linéaires de bas poids moléculaire ou les silicones
10 cycliques telles que la cyclopentasiloxane, ainsi que leurs mélanges, de préférence encore parmi l'éthanol, l'isopropanol et leurs mélanges.

12. – Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que le ou les solvants organiques représentent de 10 à 99,8 %, de préférence, de 30 à 98 % en
15 poids, mieux de 35 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition.

13. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 5% d'eau en poids, de préférence, moins de 3% d'eau en poids, de préférence encore moins de 1% d'eau en poids par
20 rapport au poids total de la composition.

14. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs catalyseurs, de préférence choisi(s) parmi les composés basiques, organiques ou minéraux, notamment
25 l'ammoniaque, la soude, les acides, organiques ou inorganiques, notamment l'acide chlorhydrique, l'acide oléique ou l'acide lactique, et leurs mélanges.

15. – Composition selon la revendication 14, caractérisé en ce que le ou les catalyseurs sont présents dans la composition en une teneur allant de 0,0001% à 10%
30 en poids, de préférence de 0,001 à 5% en poids, mieux de 0,01 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Dispositif aérosol qui comprend un récipient contenant une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes et un gaz propulseur, le ou les gaz
35 propulseurs étant de préférence choisis parmi l'air comprimé, l'azote, le gaz carbonique, le diméthyléther, les hydrocarbures volatils, tels que notamment les

alcanes en C₃-C₅, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés tels que le 1,1-difluoroéthane et leurs mélanges, de préférence encore choisis parmi l'air comprimé, le diméthyléther, le 1,1-difluoroéthane et les alcanes en C₃-C₅ et en particulier le n-butane, le propane, l'isobutane et leurs mélanges.

5

17. Dispositif selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, lorsque le ou les agent(s) propulseur(s) sont présents dans la composition, l'agent ou les agents propulseur(s) est ou sont présent(s) en une quantité allant de 2 à 90 % en poids, mieux de 10 à 90% en poids, mieux encore de 15 à 80 % en poids, et encore plus
10 préférentiellement de 20 à 75 % par rapport au poids total de la composition.

18. Procédé de mise en forme et/ou de maintien de la coiffure, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les cheveux une quantité efficace d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

15

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.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'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT 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 CITÉS DANS LE PRÉSENT 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**

US 2014/271750 A1 (SCHULZE ZUR WIESCHE ERIK [DE])
18 septembre 2014 (2014-09-18)

"Kosmetische Zusammensetzungen", IP.COM JOURNAL, IP.COM INC., WEST HENRIETTA, NY, US,
4 août 2011
(2011-08-04), XP013146799, ISSN: 1533-0001

FR 2 990 131 A1 (OREAL [FR])
8 novembre 2013 (2013-11-08)

FR 3 008 888 A1 (OREAL [FR])
30 janvier 2015 (2015-01-30)
document ne pouvant affecter que la nouveauté

**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