

Brevet N° **8 3 3 5 0**  
du **08.05.1981**  
Titre délivré : **24 MARS 1983**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

2.4454



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

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, F-75008 Paris, France, représentée par Monsieur Charles Munchen, conseil en brevets à Luxembourg, agissant en qualité de mandataire,

dépose(nt) ce huit mai 1900 quatre-vingt-un à 15h00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Composition destinée au traitement des fibres kératiniques à base de polymère cationique et de polymère anionique à groupes vinyulsulfoniques et procédé de traitement la mettant en oeuvre"

- 2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 7 mai 1981
- 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
- 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
- 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 8 mai 1981  
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

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

au nom de //

élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
11a, boulevard Prince-Henri

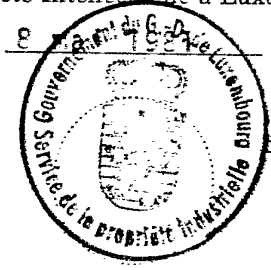
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois.

Le mandataire  
*Charles Munchen*

### II. Procès-verbal de Dépôt

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

à 15h00 heures



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

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Demande de brevet  
de 8 mai 1981

## Désignation de l'Inventeur (1ère page)

(1) Le soussigné Monsieur Charles Munchen, conseil en brevets à Luxembourg  
11a, boulevard Prince-Henri

agissant en qualité de déposant — de mandataire du déposant —

(2) la société anonyme dite: L'OREAL, 14, Rue Royale,  
F-75008 Paris, France

(3) de l'invention concernant :

"Composition destinée au traitement des fibres kératiniques à  
base de polymère cationique et de polymère anionique à groupe-  
ments vinylsulfoniques et procédé de traitement la mettant en  
oeuvre".

désigne comme inventeur(s) :

1. Nom et prénoms Jean-Francois GROLLIER

Adresse 16bis Boulevard Morland, 75004 Paris, France

2) Nom et prénoms Claire FIQUET

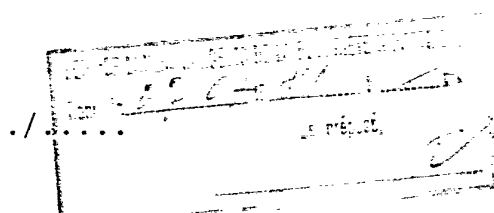
Adresse 9, Rue Mercadier, 75009 Paris, France

3) Nom et prénoms Chantal FOURCADIER

Adresse 15 Rue Lakanal, 75015 Paris, France

Il affirme la sincérité des indications susmentionnées et déclare en assumer l'entière responsabilité.

Luxembourg, le 7 juillet 19 81



*Charles Munchen*

(signature)

A 68026

(1) Nom, prénoms, firme, adresse.

(2) Nom, prénoms et adresse du déposant.

(3) Titre de l'invention comme dans la demande de brevet.

T. S. V. P.

2.4454

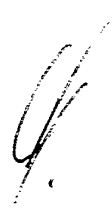
3759/6 - GD/MB

Société anonyme dite : L'OREAL

Composition destinée au traitement des fibres kératiniques à base de polymère cationique et de polymère anionique à groupements vinylsulfoniques et procédé de traitement la mettant en oeuvre.

Invention de

---



Composition destinée au traitement des fibres kératiniques à base de polymère cationique et de polymère anionique à groupements vinylsulfoniques et procédé de traitement la mettant en oeuvre.

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions à base de polymères destinées à être utilisées dans les traitements de matières kératiniques et plus particulièrement dans le traitement des cheveux, de la peau et des ongles.

La demanderesse a déjà décrit dans sa demande de brevet français 2.383.660 l'utilisation de compositions à base de polymères cationiques et de polymères anioniques pour les traitements des matières kératiniques. Ces compositions permettent notamment d'obtenir sur cheveux mouillés un démêlage facile, un toucher agréable et sur cheveux secs de la brillance, de la tenue et du volume.

Les polymères cationiques plus particulièrement utilisés dans le cadre de la demande antérieure de la demanderesse comportaient des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires et avaient un poids moléculaire d'environ 500 à 5.000.000 et les polymères anioniques utilisables comportaient notamment des groupements sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques et avaient un poids moléculaire d'environ 500 à 2.000.000.

La demanderesse a découvert que les polymères comportant des groupements vinylsulfoniques étaient particulièrement intéressants en raison des propriétés qu'ils permettent d'obtenir lorsque ces polymères sont associés avec des polymères à groupements cationiques.

Ces polymères sont plus particulièrement des polymères comportant des motifs vinylsulfoniques.

L'utilisation de polymères à groupements cationiques en association avec des polymères comportant des motifs vinylsulfoniques permet d'obtenir non seulement les propriétés déjà mentionnées ci-dessus mais elle permet en plus de remédier aux inconvénients liés à l'utilisation des polymères

sulfoniques plus particulièrement mentionnés dans sa demande antérieure. En effet, si les polymères sulfoniques tels que les polystyrène sulfonates ou les lignosulfonates sont intéressants dans l'association revendiquée, ils présentent l'inconvénient de rendre un peu trop rêches les cheveux sensibilisés et de plus ils nécessitent souvent d'opérer à des pH assez élevés pour l'obtention de solutions limpides.

La demanderesse a découvert de façon surprenante que l'utilisation, à titre de polymères anioniques, de polymères comprenant des motifs vinylsulfoniques, permettait d'obtenir sur des cheveux sensibilisés un toucher doux dépourvu de rêcheur. L'association des polymères cationiques avec un polymère comprenant les motifs vinylsulfoniques permet également de façon surprenante d'avoir un meilleur démêlage qu'avec les autres polymères sulfoniques.

L'utilisation des polymères comprenant les motifs vinylsulfoniques conformes à l'invention permet également pour une composition donnée d'obtenir une composition limpide à un pH inférieur à celui qu'il était possible d'obtenir pour la même composition et contenant par exemple un polystyrène sulfonate décrit dans la demande antérieure de la demanderesse.

Cette possibilité d'abaisser le pH pour certaines compositions peut présenter un avantage notamment sur le plan de l'innocuité pour des compositions destinées à être régulièrement appliquées sur la peau telles que les shampooings, des compositions à rincer, des lotions.

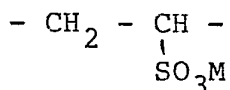
La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques mettant en oeuvre un polymère cationique et un polymère anionique comportant des motifs vinylsulfoniques.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions utilisées dans un tel procédé.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description détaillée des exemples qui suivent.

Le procédé selon l'invention est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur les matières kératiniques au moins un polymère à groupements cationiques et au

moins un polymère anionique comportant au moins des motifs vinylsulfoniques, de formule



dans laquelle M désigne hydrogène, un métal alcalin ou alcalino terreux, un groupement ammonium ou un groupement amine, en vue de conditionner lesdites fibres.

Le procédé conforme à l'invention s'applique plus particulièrement au traitement des cheveux notamment humains, ainsi qu'au traitement de la peau et des ongles mais peut également s'appliquer au traitement des matières kératiniques comme la laine par exemple.

Les polymères anioniques plus particulièrement utilisés selon l'invention sont des polyvinylsulfonates ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 100.000 et de préférence entre 2000 et 25.000.

Les sels utilisés de façon préférentielle dans le cadre de l'invention sont les sels de sodium, de potassium, de calcium, et d'ammonium et les sels d'amines organiques comme les sels d'alkylamine, et d'alcanolamine parmi lesquels on peut citer de préférence la mono-, di- ou triéthylamine, la mono-, di- ou tripropylamine, l'isopropylamine, la mono-, di- ou triéthanolamine, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, l'amino-2 méthyl-2 propanol.

Les copolymères comportant des groupements vinylsulfo- niques avec un ou plusieurs conomères cosmétiquement accep- tables, sont également utilisables selon l'invention. On peut citer comme comonomères utilisables, les acides insaturés tels que l'acide acrylique, méthacrylique, et leurs esters, les amides tels que l'acrylamide ou le méthacrylamide substitués ou non, les esters vinyliques, les éthers vinyliques et la vinylpyrro- lidone.

Ces polymères contenant, le groupement vinylsulfonique sont plus particulièrement décrits dans les brevets US 2.961.431, 4.138.477, le brevet français 2.238.474.

Les polymères à groupements cationiques utilisables conformément à l'invention sont des polymères comportant des

groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires et ayant un poids moléculaire d'environ 500 à 5.000.000. Parmi ces polymères on citera les polymères cationiques (vrais) et les polymères amphotères.

Les polymères cationiques plus particulièrement préférés selon l'invention sont notamment

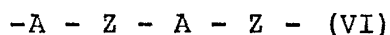
1) les copolymères de vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylamino alkyl (-quaternisés ou non), tels que ceux vendus sous les dénominations Gafquat par la Gaf Corp. comme par exemple le "copolymère 845", le Gafquat 734 ou 755 décrits notamment plus en détail dans le brevet français 2.077.143,

2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR 125, JR 400 et JR 30 M et LR tels que LR 400 et LR 30 M par la Société Union Carbide Corp., et les dérivés de cellulose cationiques tels que les produits vendus sous les dénominations CELQUAT L 200 et CELQUAT H100 par la Société National Starch

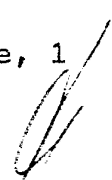
3) Les polysaccharides cationiques comme décrits dans les brevets US 3.589.978 et 4.031.307 et en particulier le Jaguar C13S vendu par la Société MEYHALL.

4) Les polymères cationiques choisis dans le groupe formé par :

a) les polymères contenant des motifs de formule :

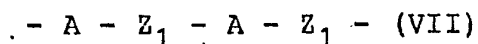


dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1



à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupement éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool ester et/ou uréthane, ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025,

b) les polymères contenant des motifs de formule



dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle

et  $Z_1$  désigne le symbole  $B_1$  ou  $B'_1$  et il signifie au moins une fois le symbole  $B'_1$ ;  $B_1$  désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale,  $B'_1$  est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle, interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle.

Les polymères de formule (VII) et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.280.361.

c) Les produits d'alcoylation avec les halogénures d'alcoyle et benzyle, tosylate ou mesylate d'alcoyle inférieur et les produits d'oxydation des polymères de formule (VI) et (VII) ci-dessus indiqués sous a) et b).

5) Les polyamino amidés réticulés éventuellement alcoylés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé obtenu par réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono et dicarboxyliques à double liaison, (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant



de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires mono- ou bis-secondaires; 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une amine bis-primaire de préférence l'éthylènediamine ou par une amine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis insaturés, dans des proportions de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en détail dans le brevet français n° 2.252.840.

L'alcoylation éventuelle est effectuée avec du glycidol, de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou l'acrylamide.

Les polyamino-polyamides réticulés et éventuellement alcoylés ne comportent pas de groupement réactif et n'ont pas de propriétés alcoylantes et sont chimiquement stables.

Les polyaminopolyamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.

b) Les polyamino-polyamides réticulés obtenus par la réticulation d'un polyamino-polyamide (A ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

(I) les composés choisis dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines

(2) les bis azétidiniums, (3) les bis haloacyles diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles;

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines, (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

(III) Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (I) et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol, la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans la demande française 2.368.508.

7) Les dérivés de polyamino-polyamides résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer les copolymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

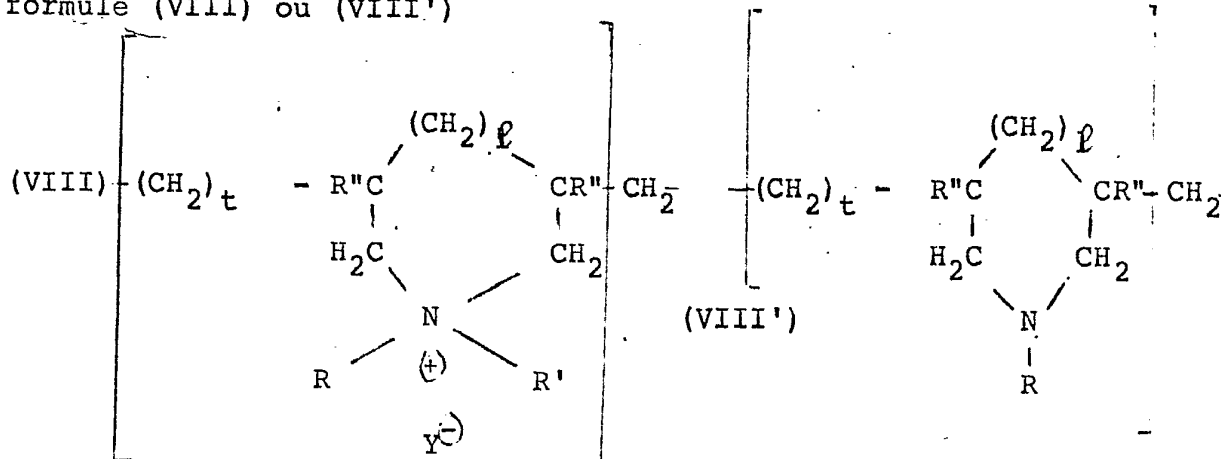
Les composés permettant d'obtenir des résultats particulièrement intéressants sont les copolymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylènetriamine vendus sous les dénominations Cartarétine F, F<sub>4</sub> ou F<sub>8</sub> par la société SANDOZ.

8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalcoylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalcoylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide com-

pris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1; cités dans les brevets EUA 3.227.615 et 2.961.347.

Les polymères particulièrement intéressants sont ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Hercules Incorporated sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la Société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique : époxypropyl diéthylène-triamine.

9) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (VIII) ou (VIII')



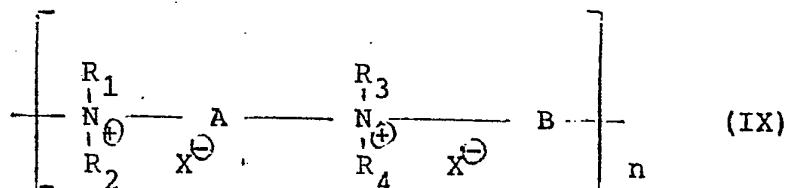
dans laquelle  $p$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1 et  $p + t = 1$ ,  $R''$  désigne hydrogène ou méthyle,  $R$  et  $R'$  désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où  $R$  et  $R'$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule VIII ou VIII' avec de préférence, des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide,  $Y^-$  est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus définis, ceux qui sont plus particulièrement préférés, sont l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire

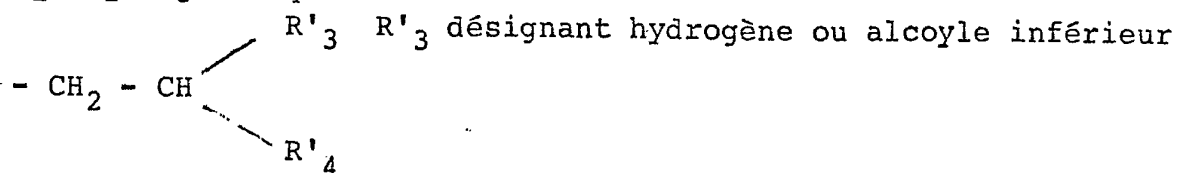
laire inférieur à 100.000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits dans le brevet français 2.080.759 et son certificat d'addition n° 2.190.406.

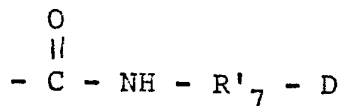
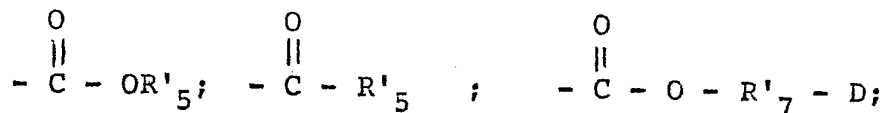
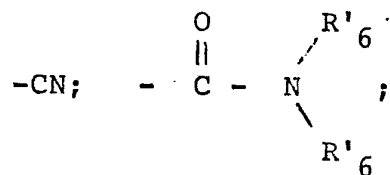
10) Les polyammoniums quaternaires de formule



où  $R_1$ , et  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxy-aliphatiques inférieurs, ou bien  $R_1$  et  $R_2$  et  $R_3$  et  $R_4$  ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement



$R'_4$  désignant

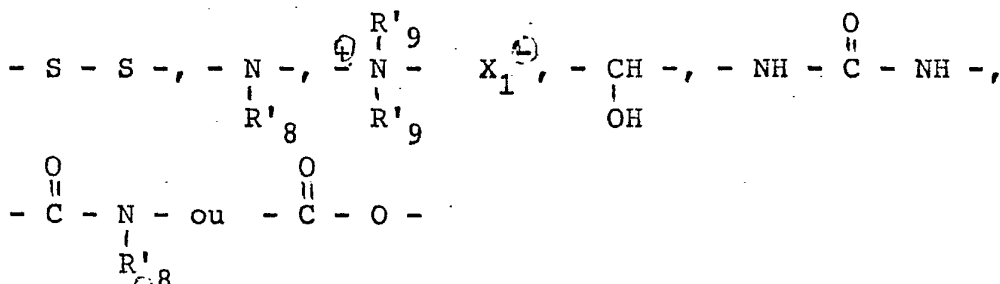


$R'_5$  désignant alcoyle inférieur,  $R'_6$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur,  $R'_7$  désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire. A et B peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes

de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tel(s) que le groupement



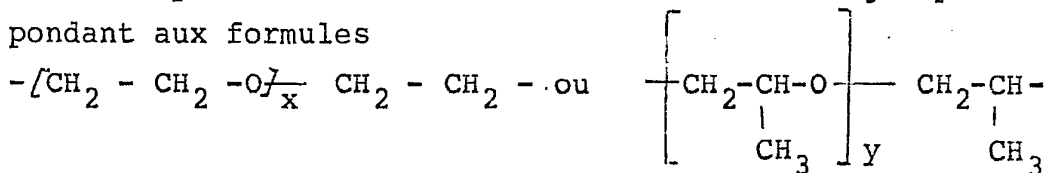
un ou plusieurs groupement(s)  $-\text{CH}_2 - \text{Y} - \text{CH}_2-$  avec Y désignant O, S, SO, SO<sub>2</sub>,



avec  $X_1^{\ominus}$  désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, R'<sub>8</sub> désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'<sub>9</sub> désignant alcoyle inférieur ou bien A et R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> formant avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazinique; en outre si A désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B peut également désigner un groupement :

-  $(\text{CH}_2)_n \text{CO} - \text{D} - \text{OC} - (\text{CH}_2)_n$  dans lequel D désigne

a) un reste de glycol de formule  $-\text{O} - \text{Z} - \text{O} -$  où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules



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

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

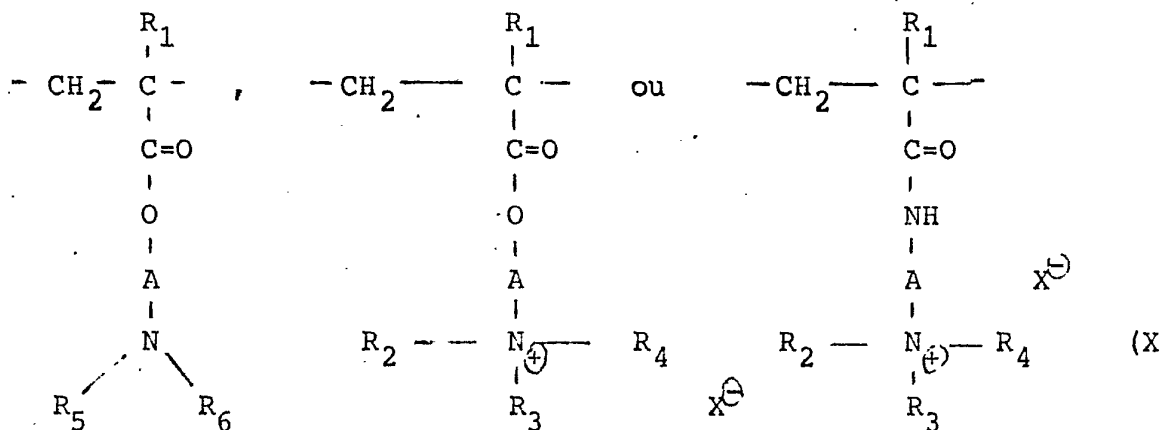
c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-\text{NH} - \text{Y} - \text{NH} -$  où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent  $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ ,

d) un groupement uréylène de formule  $\text{-NH-CO-NH-}$ ;  
 n est tel que la masse moléculaire soit généralement comprise  
 entre 1.000 et 100.000..  $\text{X}^{\ominus}$  désigne un anion.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier,  
 dans les brevets français 2.320.330; 2.270.846, 2.316.271,  
 2.336.434, 2.413.907 et les brevets des EUA 2.273.780,  
 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002,  
 2.271.378.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les  
 brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904,  
 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945,  
 4.027.020.

11)- Homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acry-  
 lique ou méthacrylique et comportant au moins des motifs :



dans lesquels  $\text{R}_1$  est H ou  $\text{CH}_3$ .

A est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6  
 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes  
 de carbone.

$\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  identiques ou différents désignent un groupe  
 alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou benzyle.

$\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  désignent H ou alcoyle ayant 1 à 6 atomes de  
 carbone.

X désigne méthosulfate ou halogène tel que chlore, brome.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la  
 famille de : l'acrylamide, le méthacrylamide, le diacétone  
 acrylamide, les acrylamide et méthacrylamide substitués à  
 l'azote par des groupements alcoyles inférieurs, esters d'al-  
 coyles des acides acrylique et méthacrylique, la vinylpyr-  
 rolidone, les esters vinyliques.

A titre d'exemple on peut citer :

- Les produits référencés sous les noms de Quaternium 38, 37, 49, 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.

- les copolymères d'acrylamide et de béta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Hercules,

- le copolymère d' aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch,

- les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10.000 à 1.000.000 et de préférence de 15.000 à 500.000 résultant de la copolymérisation :

- a) d'au moins un monomère cosmétique,
- b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
- c) de polyéthylène glycol, et
- d) d'un réticulant poly insaturé,

décrit dans le brevet français 2.189.434.

12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple le LUVIQUAT FC 905 vendu par la Société BASF.

13) Les polymères cationiques siliconés comme par exemple ceux décrits dans les demandes européennes 17 121 et 17 122 dans le brevet US 4.185.087, les demandes de brevet japonais 80.66506 et autrichienne 71.01171, ou encore ceux cités dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination de l'AMODIMETHICONE, tel que le produit commercialisé en mélange avec d'autres ingrédients sous le nom d'émulsion cationique "Dow Corning 929".

D'autres polymères cationiques utilisables sont les polyalkylènes imines et en particulier les polyéthylèneimines, les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, les polyureylènes quaternaires, les dérivés de la chitine.

Les associations plus particulièrement préférées selon l'invention sont des associations des polymères cationiques, des groupes 1, 2, 4, 7, 9, 10 ainsi que les polyéthylèneimines.

Il est également possible conformément à l'invention d'utiliser à la place des polymères cationiques vrais des polymères amphotères jouant le même rôle que les cationiques vrais lorsqu'ils sont associés aux polymères anioniques utilisés conformément à l'invention.

Les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïne;

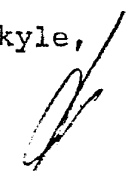
A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène alpha, bêta-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Ces polymères amphotères sont plus particulièrement choisis parmi :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide alphachloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome d'azote basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3.836.537.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués à l'azote par un radical alkyle,



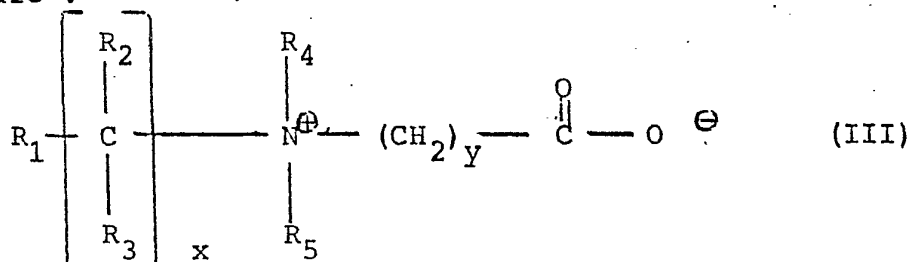


b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amines primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacryliques et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyl avec le sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

(3) Les polyamino polyamides réticulés décrits ci-dessus sous (5) et (6) alcoylés partiellement ou totalement par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone et leurs sels décrits dans les brevets mentionnés ci-dessus.

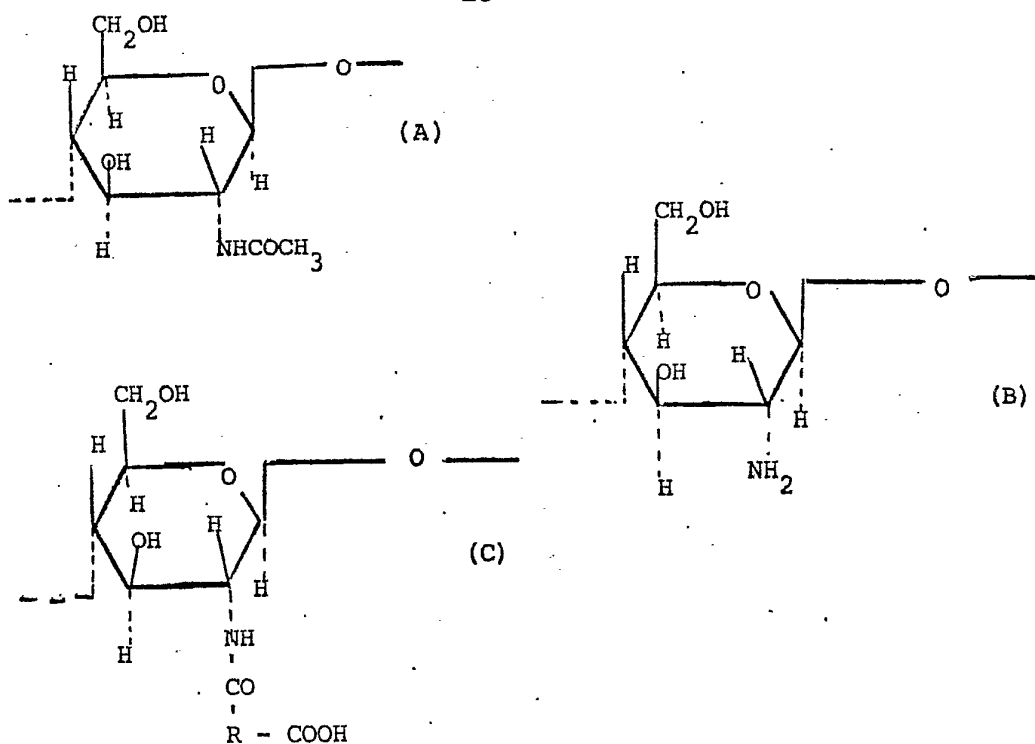
4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



dans laquelle  $R_1$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $x$  et  $y$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_2$  et  $R_3$  représentant hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_4$  et  $R_5$  représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_4$  et  $R_5$  ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que la vinylpyrrolidone, l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl aminoéthyle ou diéthylaminoéthyle ou des alkylacrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

5) Les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :

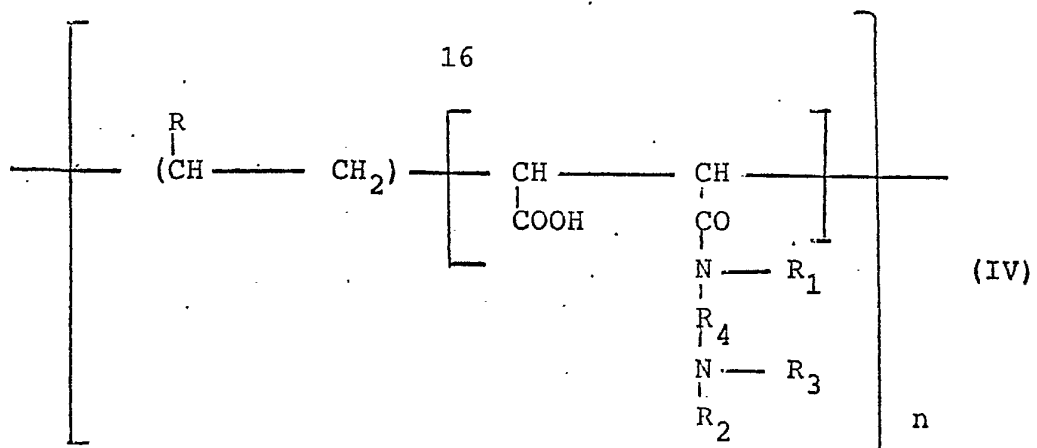


dans lesquelles le motif A est présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, B est présent dans des proportions comprises entre 5 et 50% et C est présent dans des proportions comprises entre 30 et 90%. Dans la formule C, R représente un radical de formule :

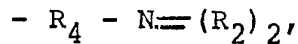


dans laquelle si  $n = 0$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène; ou  $n$  est égal à 1, auquel cas  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

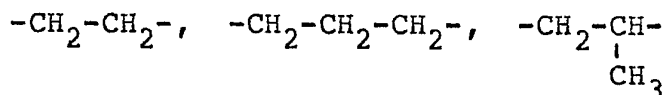
6) Les polymères comportant des motifs de formule IV et décrits dans le brevet français 1.400.366.



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $\text{R}_1$  désigne de l'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_2$  désigne de l'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_3$  désigne un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :



$\text{R}_4$  représentant un groupement



ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

7) Des polymères amphotères dérivés des polymères cationiques décrits sous (4) ci-dessus obtenus par action de l'acide chloracétique ou du chloracétate de sodium sur lesdits composés.

Une réalisation particulièrement préférée de l'invention consiste à appliquer sur les fibres kératiniques l'association du polymère anionique comportant des groupements vinylsulfoniques avec un polymère cationique à l'aide d'une seule composition. L'invention a donc également pour objet les compositions utilisées dans ce procédé de traitement.

Ces compositions contiennent, dans un milieu permettant l'application des polymères sur les fibres à traiter, les polymères cationiques et les polymères anioniques comportant des groupements vinylsulfoniques dans des proportions comprises entre 0,01 et 10% en poids et de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids.

Le pH de ces compositions est compris généralement entre 2 et 11 et de préférence entre 3 et 10.

Ces compositions peuvent se présenter sous des formes diverses telles que liquide, crème, émulsion, gel, lotion épaisse, poudre; elles peuvent contenir de l'eau ainsi que tout solvant cosmétiquement acceptable choisi en particulier parmi les monoalcools, tels que les alcanols ayant 1 à 8 atomes de carbone, comme l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique, les polyalcools tels que les alkylèneglycols, comme l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les éthers de glycols, tels que les mono-, di- et triéthylèneglycol monoalcoyléthers comme par exemple l'éthylèneglycol monométhyléther, l'éthylèneglycol monoéthyléther, le diéthylèneglycol monoéthyléther utilisés seuls ou en un mélange. Ces solvants sont présents dans des proportions inférieures ou égales à 70% en poids par rapport au poids de la composition totale.

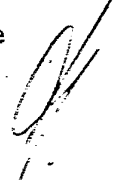
Ces compositions peuvent également être conditionnées en aérosol et dans ce cas là être appliquées soit sous forme de spray aérosol, soit sous forme de mousse aérosol.

On peut utiliser notamment dans cette forme de réalisation à titre de gaz propulseur, le gaz carbonique, l'azote, le protoxyde d'azote, les hydrocarbures volatils, tel que le butane, l'isobutane, le propane et de préférence les hydrocarbures chlorés et fluorés.

Des compositions préférées peuvent également contenir des électrolytes tels que les sels de métaux alcalins, comme les sels de sodium, de potassium ou de lithium, ces sels étant choisis de préférence parmi les halogénures, tels que chlorure, bromure, sulfate ou les sels d'acides organiques comme en particulier des acétates ou lactates ainsi que les sels de métaux alcalino-terreux choisis de préférence parmi les carbonates, silicates, nitrates, acétates, gluconates, pantothénates et lactates de calcium, magnésium, strontium.

Ces compositions peuvent également se présenter sous forme de poudre ou de lyophilisats à diluer avant emploi.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, tel que des parfums, des colorants pouvant avoir pour fonction de



colorer la composition elle-même ou les fibres, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des silicones, des agents adoucissants, des synergistes de mousse, des stabilisateurs de mousse, des filtres solaires, des agents peptisants ainsi que des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques, amphotères ou leurs mélanges.


Ces compositions peuvent notamment être utilisées sous forme de shampooing, de lotion à rincer, de crème ou de produit de traitement pouvant être appliqué avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après un shampooing, avant ou après une permanente, ou un défrisage et, peuvent également adopter la forme de produit de coloration et de lotion de mise en plis, de lotion pour le brushing, de produit de décoloration, de permanente, de défrisage.

Une réalisation particulièrement préférée est constituée par l'utilisation sous forme de shampooing pour le lavage des cheveux.

Ces compositions contiennent dans ce cas, des tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères ou leurs mélanges dans une proportion comprise entre 3 et 50% en poids de préférence entre 3 et 20% et leur pH est compris entre 3 et 10.

Une liste des tensio-actifs utilisables conformément à l'invention est donnée dans la demande de brevet français 2.383.660 de la demanderesse.

Une autre réalisation préférée est constituée par l'utilisation sous forme de lotion à rincer à appliquer principalement avant ou après shampooing. Ces lotions peuvent être des solutions aqueuses ou hydroalcooliques, des émulsions ou des lotions épaissies ou des gels. Lorsque les compositions se présentent sous forme d'émulsion elles peuvent être non ioniques ou anioniques. Les émulsions non-ioniques sont constituées principalement d'un mélange d'huile et/ou d'alcool gras et d'alcool polyéthoxylé tels que les alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés et on peut ajouter à ces compositions des tensio-actifs cationiques.



Les émulsions anioniques sont constituées essentiellement à partir de savon.

Lorsque les compositions se présentent sous forme de lotion épaissie ou de gel elles contiennent des épaississants en présence ou non de solvant. Les épaississants particulièrement utilisables sont notamment des alginates de sodium, la gomme arabique, des dérivés cellulosiques et il est également possible d'obtenir un épaississement par mélange de polyéthylène-glycol et de stéarate ou de distéarate de polyéthylène-glycol ou par un mélange d'ester phosphorique et d'amide. La concentration en épaississant peut varier entre 0,05 et 15% en poids. Lorsque les compositions se présentent sous forme de lotion coiffante, de lotion de mise en forme ou de mise en plis elles comprennent généralement en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique les polymères susdéfinis ainsi qu'éventuellement des polymères non ioniques.

Lorsque les compositions de l'invention sont destinées à être utilisées pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains elles contiennent en plus du ou des polymères cationiques et du polymère anionique à groupement vinylsulfonique au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou un colorant direct. Elles peuvent également contenir tout autre adjuvant habituellement utilisé dans ce type de composition.

Le pH des compositions tinctoriales est généralement compris entre 7 et 11 et peut être réglé à la valeur souhaitée par addition d'un agent alcalinisant.

La composition selon l'invention peut également être utilisée pour onduler ou défriser les cheveux. Dans ce cas, la composition contient en plus du polymère anionique et du (ou) des polymères cationiques un ou plusieurs réducteurs éventuellement d'autres adjuvants habituellement utilisés dans ce type de composition et les compositions sont destinées à être utilisées conjointement avec une composition neutralisante.

Une autre forme de réalisation du procédé selon l'invention peut consister à former l'association du polymère cationique avec le polymère anionique à groupements vinylsulfo-

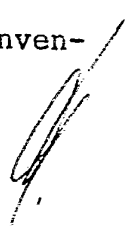
niques au niveau des fibres et en particulier des cheveux en appliquant dans un premier temps une composition se présentant par exemple sous forme de pré-lotion et contenant le polymère cationique et dans un second temps une composition telle que par exemple un shampooing, une teinture contenant le polymère anionique à groupement vinylsulfonique tel que défini ci-dessus.

Selon une autre variante de l'invention, on peut appliquer dans un premier temps un shampooing contenant le polymère cationique et dans un second temps une composition telle qu'une lotion contenant le polymère anionique à groupement vinylsulfonique.

On peut procéder également en utilisant de façon successive une composition de permanente, de défrisage, de coloration ou de décoloration contenant le polymère cationique et à faire suivre le traitement à l'aide de cette première composition, d'un traitement avec une composition contenant le polymère anionique à groupement vinylsulfonique, ce dernier étant mis dans une composition pouvant être un shampooing, une solution oxydante ou une simple lotion.

Il est également possible de procéder en utilisant de façon successive un premier shampooing contenant le polymère cationique et dans un second temps un second shampooing contenant le polymère anionique à groupement vinylsulfonique, le pH des compositions appliquées dans ces deux temps pouvant être différent et ajusté de façon à se trouver au moment de l'application de la composition contenant le polymère anionique à groupement vinylsulfonique dans les conditions permettant un bon dépôt de l'association selon l'invention sur les fibres à traiter.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant la limiter.



EXEMPLE 1

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....1 g  
 Chlorure de sodium.....4 g  
 Polymère cationique polyamide-polyamine, vendu en  
 solution aqueuse à 30% M.A. sous la dénomination  
 CARTARETINE F8 par la Société SANDOZ.....6 g  
 Hydroxyde d'alcoyl (C12-C18) diméthylcarboxyméthyl  
 ammonium à 30% M.A. vendu sous la dénomination  
 DEHYTON AB30 par la Société HENKEL.....6 g  
 Tensio-actif de formule :  


$$RCHOH - CH_2O \left[ CH_2-CHOH-CH_2O \right]_n H$$
  
 R = alcoyle C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>  
 n = 3,5 valeur statistique.....5 g  
 Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde  
 d'éthylène vendu sous la dénomination  
 ANTAROX CO 630 par la Société GAF.....5 g  
 Soude.....q.s.p.....pH 7  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant  
 Eau.....q.s.p.....100 g

Cette composition limpide est utilisée comme shampooing.  
 On imprègne des cheveux sensibilisés sales et mouillés et on  
 constate la formation d'une mousse douce. Après quelques  
 minutes de pose suivies d'un rinçage, les cheveux mouillés se  
 démêlent bien et sont doux au toucher.

Les cheveux séchés sont doux au toucher et se démêlent  
 bien.

En remplaçant dans la composition décrite ci-dessus le  
 polymère anionique par le polystyrène sulfonate de sodium, on  
 constate l'apparition d'un trouble qui ne disparaît qu'en  
 augmentant le pH au-dessus de 9,1.

Les cheveux traités sont plus rêches et se démêlent  
 nettement moins bien que les cheveux traités avec la com-  
 position à base de polyvinylsulfonate de sodium.





Le polyvinylsulfonate de sodium utilisé dans les exemples a un poids moléculaire d'environ 4300.


EXEMPLE 2

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....	0,9 g
Chlorure de sodium.....	4,0 g
Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un poids moléculaire de 1.000.000 à 20% de M.A. commercialisé sous le nom de GAFQUAT 755 par la Société GENERAL ANILIN.....	2,5 g
Alkyléther de glucoside à 30% M.A. vendu sous la dénomination TRITON CG 110 par la Société SEPPIC.....	8,0 g
Alcool laurique polyéthoxylé à 12 moles d'oxyde d'éthylène.....	12,0 g
Parfum	
Conservateur	
Colorant	
Soude.....	q.s.p. ....pH 7,3
Eau.....	q.s.p. ....100 g

Cette composition est limpide. Appliquée comme shampooing dans les conditions de l'exemple 1 on constate des résultats similaires.

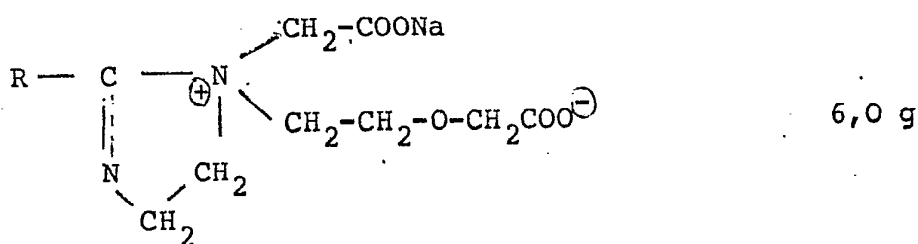
En remplaçant le polyvinylsulfonate de sodium par la même quantité de polystyrènesulfonate de sodium dans cette composition on constate un trouble qui n'est éliminé qu'en amenant le pH au-dessus de 9.



EXEMPLE 3

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....0,3 g  
 Chlorure de sodium.....4,0 g  
 Copolymère de chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide de poids moléculaire 500.000 à 8% M.A. vendu sous la dénomination MERQUAT 550 par la Société MERCK.....3,0 g  
 MIRANOL C 2M, dérivé cycloimidazolinique de l'huile de coco vendu par la Société MIRANOL



R = coprah

Hydroxyde d'alcoyl (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) diméthyl carboxyméthyl ammonium à 30% M.A. vendu sous la dénomination DEHYTON AB 30 par la Société HENKEL.....10,0 g  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant

Acide chlorhydrique q.s.p.....pH 7,4  
 Eau.....q.s.p.....100,0 g

Tout comme les compositions des exemples 1 et 2, cette composition est utilisée comme shampooing. Les cheveux lavés grâce à cette composition se démêlent bien et les cheveux séchés sont doux au toucher et se démêlent facilement.

En remplaçant dans cet exemple le polyvinylsulfonate par le polystyrène sulfonate de sodium, on constate la formation d'un trouble qui n'est éliminé qu'en amenant le pH au-dessus de 8.

Par ailleurs, des cheveux traités par la composition à base de polystyrène sulfonate de sodium sont nettement plus rêches au toucher et se démêlent moins facilement que les cheveux traités avec la composition contenant le polyvinylsulfonate de sodium.

EXEMPLE 4

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....2,0 g  
 Chlorure de sodium.....4,0 g  
 Cellulose quaternisée vendue sous la dénomination  
 JR 400 par la Société UNION CARBIDE.....0,8 g  
 Alcoyl (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) sulfate de triéthanolamine  
 à 40% M.A.....6,0 g  
 Akypo RLM 100 qui est un produit de formule  

$$R - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_2\text{COOH}$$
 R étant un mélange de radicaux alcoyle C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>  
 à 90% M.A. vendu par la Société CHEM Y.....15,0 g  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant  
 Soude.....q.s.p.....pH 7,8  
 Eau.....q.s.p.....100,0g


On constate, en utilisant cette composition comme sham-pooing des résultats similaires à ceux notés pour les trois premiers exemples.

En remplaçant dans ce cas également le polyvinylsulfonate de sodium par le polystyrènesulfonate de sodium, on constate un trouble qui n'est éliminé qu'en opérant à un pH supérieur à 9.

EXEMPLE 5

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....0,45 g  
 Chlorure de sodium.....4,0 g  
 Polymère résultant de la polycondensation de quantités équimoléculaires d'acide adipique et de diéthylène triamine suivie d'une réticulation avec l'épichlorhydrine (11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine).....0,91 g  
 Alcoyl (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène à 25% M.A.....15,0 g  
 Sel de triéthanolamine du produit de condensation



d'acides de coprah et d'hydrolysats de protéines animales à 40% M.A. vendu sous la dénomination de MAYPON 4CT par la Société STEPAN.....10,0 g  
 Oxyde de décyl diméthyl amine à 30% M.A. vendu sous la dénomination BARLOX 10S par la Société LONZA...2,1 g  
 Acide chlorhydrique q.s.p.....pH 7,4  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant  
 Eau.....q.s.p.....100,0 g

La composition obtenue est limpide.

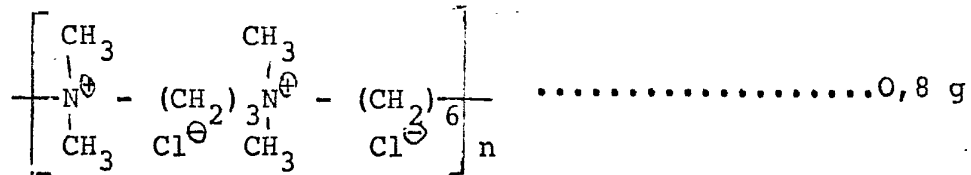
Utilisée comme shampooing, cette composition confère aux cheveux mouillés de la douceur et les cheveux séchés se démêlent facilement, sont doux au toucher et ont une bonne tenue.

EXEMPLE 6

On prépare les compositions suivantes :

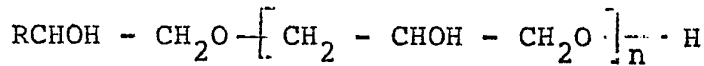
Composition A

Polymère de formule :



Chlorure de sodium.....4,0 g

Tensio-actif de formule :



R = alcoyle C<sub>9</sub> - C<sub>12</sub>

n = 3,5 valeur statistique.....15,0 g

Soude.....q.s.p.....pH 8

Parfum

Conservateur

Colorant

Eau.....q.s.p.....100,0 g

Composition B

Polyvinylsulfonate de sodium.....1,2 g

Soude.....q.s.p.....pH 7,9

Parfum

Conservateur

## Colorant

Eau.....q.s.p.....100,0 g

On lave les cheveux à l'aide de la composition A qui est un shampooing limpide, puis on applique sur les cheveux mouillés la composition B.

Après quelques minutes de pose on rince à l'eau, on constate que les cheveux mouillés se démêlent facilement et les cheveux séchés sont doux au toucher, se démêlent facilement et ont une bonne tenue.

EXEMPLE 7

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....1,6 g  
 Chlorure de sodium.....4,0 g  
 Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire de poids moléculaire 1.000.000 à 20% M.A. commercialisé sous le nom de GAFQUAT 755 par la Société GENERAL  
 ANILIN.....3,0 g  
 Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène à 100% M.A. vendu par la Société HENKEL sous la dénomination SINNOWAX AO.....3,0 g  
 Alcool oléique.....1,0 g  
 Hydroxyéthylcellulose vendue par la Société UNION CARBIDE sous la dénomination CELLOSIZÉ  
 QP 4400 H.....0,5 g  
 Chlorure de distéaryl diméthylammonium.....0,4 g  
 Dichlorhydrate de chlorhexidine.....0,5 g  
 Soude.....q.s.p.....pH 8,2

Parfum

Colorant

Eau.....q.s.p.....100,0 g

Cette composition est appliquée après lavage des cheveux au moyen d'un shampooing. Après 10 minutes de pose on rince les cheveux à l'eau courante.

Les cheveux mouillés sont doux au toucher et se démêlent facilement.

Les cheveux séchés sont brillants, doux au toucher et se démêlent facilement.

EXEMPLE 8

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....0,7 g  
 Chlorure de sodium.....4,0 g  
 Polyéthylèneimine vendue sous la dénomination  
 POLYMIN P par la Société BASF à 50% en solution  
 aqueuse (d = 1,07, viscosité Brookfield 10.000  
 à 20.000 cPo à 10°C et 20 t/mn).....1,5 g  
 Acide chlorhydrique.....q.s.p.....pH 8,6  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant  
 Eau.....q.s.p.....100,0 g

Appliquée dans les mêmes conditions que la composition de l'exemple 7, on constate des résultats similaires.

EXEMPLE 9

On prépare la composition suivante :

Polyvinylsulfonate de sodium.....0,4 g  
 Produit résultant de la polycondensation d'épichlor-  
 hydrine et de pipérazine d'un PM de 1500 à 2000  
 préparé selon l'exemple 1 du brevet français  
 2.16.025.....1,0 g  
 Tensio-actif de formule :  

$$R \text{ CHO}H - \text{CH}_2\text{O} \left[ \text{CH}_2 - \text{CHO}H - \text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{ H}$$
 R = alcoyle C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>  
 n = 3,5 valeur statistique.....1,0 g  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant  
 Acide chlorhydrique.....q.s.p.....pH 7  
 Eau.....q.s.p.....100,0 g

Cette composition est conditionnée en aérosol en mettant 8% du mélange 50/50 des propulseurs Fréon 12 (dichlorodifluorométhane) Fréon 114 (dichlorotétrafluoroéthane), et 92% de la composition ci-dessus.

Cette composition appliquée à partir du conditionnement en aérosol se présente sous forme d'une mousse qui disparaît très rapidement au contact des cheveux.

Après avoir laissé poser quelques minutes les cheveux sont rincés, séchés et on constate qu'ils sont doux au toucher, qu'ils ont une bonne tenue et se démêlent facilement.

EXEMPLE 10

On prépare la lotion suivante :

Celquat L200.....0,5 g  
 Polyvinylsulfonate de sodium.....0,5 g  
 Chlorure de distéaryl diméthylammonium.....0,3 g  
 Eau.....q.s.p.....100 g

On applique cette composition sur des cheveux qui ont été lavés au shampooing et rincés.

Les cheveux séchés après application de cette composition sont doux au toucher, se démêlent facilement et ont une bonne tenue.

EXEMPLE 11

On prépare la composition suivante :


Copolymère vinylsulfonate/acrylamide (30%-70%)  
 obtenu par photopolymérisation .....0,5 g  
 Polycondensation d'épichlorhydrine et de pipérazine  
 d'un PM de 1500 à 2000 préparé selon l'exemple 1 du  
 brevet français 2.162.025.....0,5 g  
 TRITON CG 110.....40,0 g  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant  
 Acide chlorhydrique.....q.s.p.....pH 8,8  
 Eau.....q.s.p.....100,0 g

Utilisée comme shampooing, cette composition confère aux cheveux mouillés douceur et les cheveux séchés se démêlent facilement et ont une bonne tenue.

EXEMPLE 12

On prépare la composition suivante :


Polymère formé à partir d'octylacrylamide, de t.-butylaminoéthyl méthacrylate et de deux (ou plus) monomères constitués par l'acide acrylique, l'acide



méthacrylique ou leurs esters simples, vendu sous la  
dénomination AMPHOMER M par la Société National

Starch.....1 g  
 Polyvinylsulfonate de sodium.....0,7 g  
 Tensio-actif de formule :  
 $RCHOH-CH_2O[CH_2CHOH CH_2O]_nH$   
 R = alcoyl  $C_9C_{12}$   
 n = 3,5 valeur statistique.....8 g  
 MIRANOL C 2M.....5 g  
 Parfum  
 Conservateur  
 Colorant  
 Soude.....q.s.p.....pH = 6  
 Eau.....q.s.p.....100 g

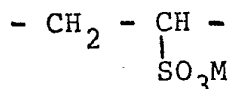
On constate des résultats similaires à ceux notés dans  
l'exemple 11, en utilisant cette composition comme un sham-  
pooing.





REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement des matières kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites matières au moins un polymère à groupements cationiques en combinaison avec un polymère anionique comportant au moins des motifs vinylsulfoniques de formule



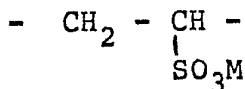
M désigne hydrogène, un métal alcalin, alcalino-terreux ou un groupement ammonium ou amine, ce polymère anionique comportant éventuellement des motifs dérivés de comonomères cosmétiquement acceptables, dans un milieu approprié pour appliquer cette composition sur ces matières.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise une composition contenant au moins un polymère à groupements cationiques et au moins ledit polymère anionique comportant au moins des groupements vinylsulfoniques en milieu solvant.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps une composition contenant le polymère à groupements cationiques et dans un second temps une composition contenant ledit polymère anionique comportant des groupements vinylsulfoniques.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'application des polymères est suivie ou non du rinçage à l'eau de la matière traitée.

5. Composition destinée au traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère à groupements cationiques et au moins un polymère anionique comportant des groupements vinylsulfonique de formule



dans laquelle M désigne hydrogène, un métal alcalin, alcalino-terreux ou un groupement ammonium ou amine, ce polymère anionique comportant éventuellement des motifs dérivés de comonomères cosmétiquement acceptables dans un milieu solvant.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les polymères sont présents dans une proportion comprise entre 0,01 et 10% en poids pour chaque polymère et de préférence comprise entre 0,1 et 5% en poids.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait que M est choisi parmi le sodium, le potassium, le calcium, ammonium et les groupements aminés dérivés d'alkylamine et d'alcanolamine.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le polymère anionique est un polyvinylsulfonate de sodium.

9. Composition selon les revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que le polymère anionique est un copolymère comportant des unités vinylsulfoniques et au moins un autre monomère cosmétiquement acceptable choisi parmi les acides insaturés et leurs esters, l'acrylamide ou la méthacrylamide substitués ou non, les esters vinyliques, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le polymère anionique est un copolymère d'acide vinylsulfonique et d'acrylamide et/ou d'acide acrylique ou méthacrylique ainsi que ses sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines organiques.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisée par le fait que le polymère à groupements cationiques est choisi parmi les polymères cationiques ou amphotères comportant des motifs amines primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5.000.000.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi  
1) les copolymères de vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non,

2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, et les dérivés quaternaires de cellulose,

3) les polysaccharides cationiques,

4) les polymères cationiques choisis parmi les polymères contenant des motifs de formule  $-A-Z-A-Z-$  (VI) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence



et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques,

- les polymères de formule :  $-A-Z_1-A-Z_1-$  (VII) dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et  $Z_1$  désigne le symbole  $B_1$  ou  $B'_1$  et signifie au moins une fois  $B'_1$ ,  $B_1$  étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié  $B'_1$  est un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle;

- les produits d'alcoylation avec les halogénures d'alkyle ou benzyle, tosylate ou mesylate d'alcoyle inférieur et les produits d'oxydation des polymères de formule (VI) et (VII)

5) des polyamino polyamides,

6) des polyamino polyamides réticulés choisis parmi :

a) les polyamino polyamides réticulés éventuellement alcoylés, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés, le réticulant étant utilisé dans la

proportion comprise entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyamino polyamide;

b) les polyamino polyamides réticulés obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi :

I - les bishalohydrines, les bis-azétidiniums, les bis-haloacyles diamines, les bis-halogénures d'alcoyle,

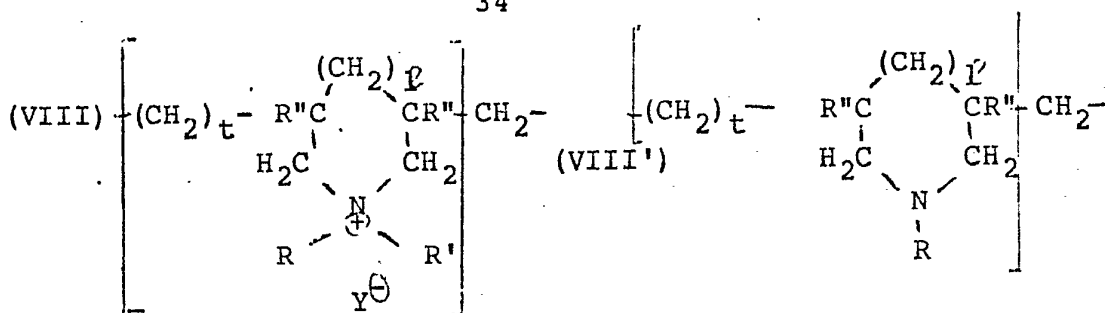
II - les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis-insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,

III - le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant, la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide,

c) les dérivés de polyamino polyamides résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels, du type copolymères acide adipique dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine,

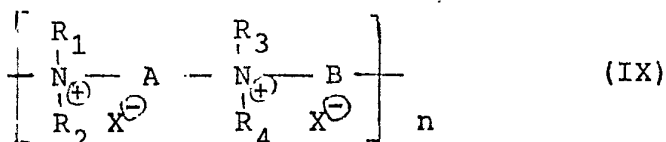
7) les polymères obtenus par réaction d'une polyalcoylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalcoylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

8) Les cyclopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (VIII) ou (VIII')

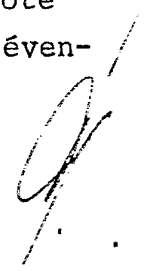


dans laquelle  $\ell$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1 et  $\ell + t = 1$ ,  $\text{R}''$  désigne hydrogène ou méthyle,  $\text{R}$  et  $\text{R}'$  désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxylalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où  $\text{R}$  et  $\text{R}'$  peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités dérivées de formule (VIII) ou (VIII') avec de préférence, des dérivés d'acrylamide ou de diacétone acrylamide,  $\text{Y}^-$  est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

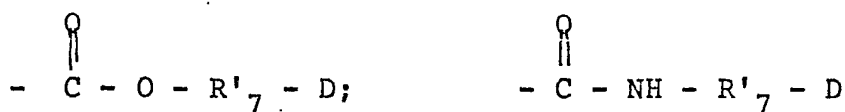
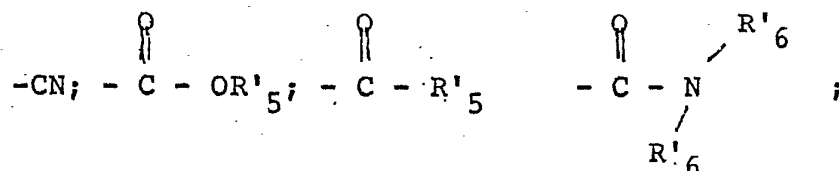
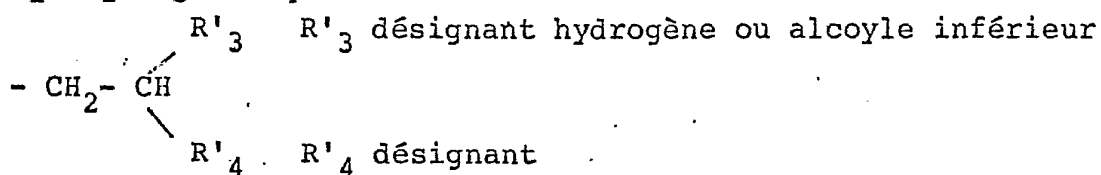
9) Les polyammonium quaternaires de formule :



où  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxylaliphatiques inférieurs, ou bien  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$ , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éven-



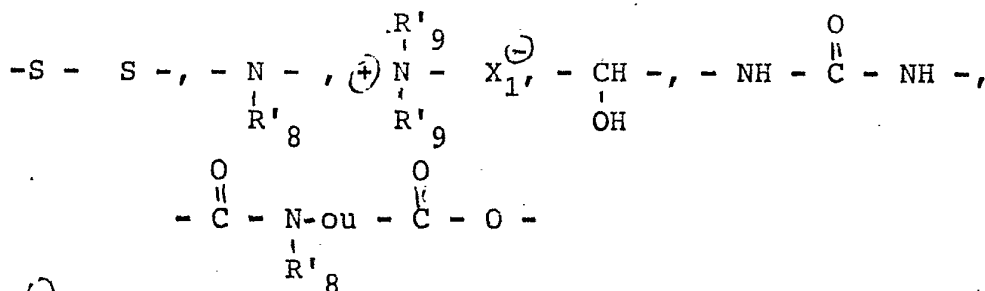
tuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement



$R'_5$  désignant alcoyle inférieur,  $R'_6$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur,  $R'_7$  désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire, A et B peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycles aromatiques tels que le groupement



un ou plusieurs groupements  $-CH_2 - Y - CH_2-$  avec Y désignant O, S, SO,  $SO_2$ ,



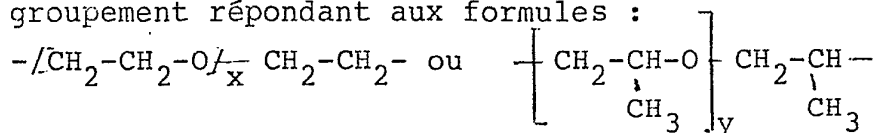
avec  $X_1^{\ominus}$  désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique,

$R'_8$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur,  $R'_9$  désignant alcoyle inférieur ou bien A et  $R_1$  et  $R_3$  forment avec les deux atomes auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazine; en outre, si A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

B peut également désigner un groupement :

$-(CH_2)_n - CO - D - OC - (CH_2)_n$  dans lequel D désigne :

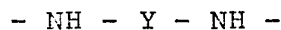
a) un reste de glycol de formule  $- O - Z - O -$  où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



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

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

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



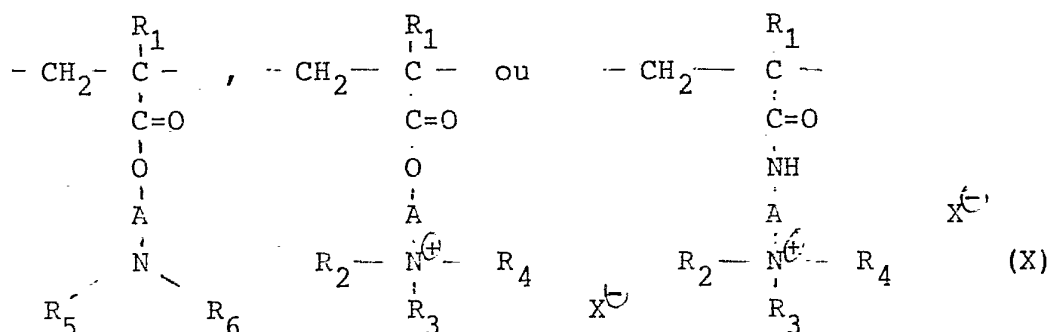
où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent  $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ ,

d) un groupement uréylène de formule  $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} -$ ;

n est tel que la masse moléculaire soit généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

$X^-$  désigne un anion.

10) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant au moins un motif :



dans lequel  $R_1$  est H ou  $\text{CH}_3$ ; A est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxy-alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone;  $R_2, R_3, R_4$  identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle;  $R_5, R_6$  désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone;  $X^-$  désigne un anion méthosulfate ou halogénure, les copolymères pouvant éventuellement être réticulés.

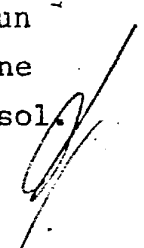
- 11) Les polyalkylène imines
- 12) les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium,
- 13) les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine,
- 14) les polyuréylènes quaternaires,
- 15) les dérivés de chitine,
- 16) les polymères quaternaires de vinyl pyrrolidone et de vinylimidazole,
- 17) les polymères cationiques siliconés.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisée par le fait que le polymère à groupements cationiques est un polymère amphotère constitué de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxy-bétaïne;

A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène alpha, bêta-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un solvant choisi parmi l'eau, les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycols ainsi que leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 14, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de solution aqueuse alcoolique, hydroalcoolique, d'un gel, de lotion épaissie, d'une émulsion, d'une crème, d'une poudre et qu'elle est éventuellement conditionnée en aérosol.





16. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les parfums, les colorants, les agents séquestrants, épaississants, adoucissants, les synergistes de mousse, les stabilisateurs de mousse, les filtres solaires, les agents peptisants, les électrolytes, les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les silicones.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on dilue avant emploi une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 5 à 15 se présentant sous forme de poudre.

Dessins : 1 planches

39 pages dont 1 page de garde

29 pages de description

0 pages de revendications

1 abrégé descriptif

Luxembourg, le - 8 MAI 1981

Le mandataire :

*Charles Munchen*

Charles Munchen