

---

PARIS 4ème Chambre 22 FÉVRIER 1977  
Aff. Société Anonyme L'ORÉAL  
c/ Directeur de l'I.N.P.I.

Demande de Brevet n° 73.22221  
P.I.B.D. 1977 - 192 - III - 199

DOSSIERS BREVETS 1978 - I - N° 5

GUIDE DE LECTURE

. DEMANDE COMPLEXE

\*\*

## I - LES FAITS.

- 19 juin 1973 : La Société L'ORÉAL dépose une demande de brevet visant des produits nouveaux (polymères greffés et réticulés particuliers), une application (utilisation dans des compositions cosmétiques) qui n'est pas uniquement celle desdits produits nouveaux.
- : L'I.N.P.I. envoie à la société déposante une notification l'invitant à diviser cette demande au motif qu'elle ne satisfait pas aux dispositions de l'article 14 de la loi du 2 janvier 1968.
- 7 janvier 1975 : La Société L'ORÉAL présente des observations.
- 21 septembre 1976 : Le Directeur de l'I.N.P.I. prend une décision de rejet des observations de la Société L'ORÉAL.
- 12 octobre 1976 : La Société L'ORÉAL forme devant la Cour d'Appel de Paris un recours contre la décision du Directeur de l'I.N.P.I.
- 22 février 1977 : La Cour d'Appel de Paris confirme la décision du Directeur de l'I.N.P.I. : la Société L'ORÉAL doit diviser sa demande.

## II - LE DROIT.

APPLICATION DES ARTICLES 14 DE LA LOI DU 2 JANVIER 1968 ET 9 DU DÉCRET DU 5 DÉCEMBRE 1968 (1).

### A/ LE PROBLEME.

#### 1/ Prétentions des parties.

a) Le demandeur au recours en annulation (Société L'ORÉAL)

prétend que la décision du Directeur de l'I.N.P.I. a violé l'article 9 du décret du 5 décembre 1968, qui précise la portée de l'article 14 de la loi du 2 janvier 1968, (1) sa demande couvrant une invention complexe mais présentant l'unité d'invention requise par la loi.

b) Le défendeur au recours en annulation (Directeur de l'I.N.P.I.)

prétend que sa décision n'a pas violé l'article 9 du décret du 5 décembre 1968, qui précise la portée de l'article 14 de la loi du 2 janvier 1968 (1), sa demande couvrant une invention complexe mais ne présentant pas l'unité d'invention requise par la loi.

(1). Article 14 de la loi du 2 janvier 1968 : «Un brevet ne peut être délivré que pour une invention unique ou pour un groupe d'inventions reliées entre elles de façon à former une unité. Toute demande qui ne satisfait pas aux dispositions de l'alinéa précédent doit être divisée dans le délai prescrit ; les demandes divisionnaires bénéficient de la date de dépôt et, le cas échéant, de la date de priorité de la demande initiale.»

Article 9 du décret du 5 décembre 1968 : «Au sens de l'article 14 de la loi du 2 janvier 1968, peuvent être incluses dans une même demande de brevet des revendications pour un produit, une application de ce produit, un procédé de fabrication dudit produit et les moyens spécialement destinés à la mise en œuvre de ce procédé.»

2/ Enoncé du problème.

La demande litigieuse remplit-elle la condition d'unité d'invention posée par l'article 14 de la loi du 2 janvier 1968 ?

B/ LA SOLUTION.

1/ Enoncé de la solution.

*«Or considérant qu'en l'espèce la demande litigieuse d'un seul brevet décrit plusieurs inventions, dont l'une relative à un produit constitué par une composition cosmétique contenant un copolymère greffé et réticulé selon la revendication I qui énumère de nombreux copolymères greffés et réticulés, sans indiquer selon quel pourcentage ou quel poids ils entrent dans sa composition ;*

*«Considérant que la revendication 14 est relative à un produit constitué par un copolymère greffé et réticulé, venu de la copolymérisation de quatre composants dans des propositions (?) strictement définies et limitées ;*

*«Considérant ainsi que ces deux revendications portent sur des inventions distinctes relatives à des produits différents ; qu'elles ne sont pas reliées entre elles de façon à former une unité et, lors de l'établissement de l'avis documentaire ne relèveraient pas au moins pour partie des mêmes recherches d'antériorités.»*

2/ Commentaire de la solution.

Il paraît que, compte tenu de la façon dont étaient rédigées les revendications de la demande de brevet, la solution retenue par la Cour d'appel dans cet arrêt pourrait être approuvée.

La demande de brevet visait d'une part des produits nouveaux (revendication 14) et, d'autre part une application qui n'était pas uniquement celle desdits produits nouveaux (revendication I). Il était dès lors difficile pour la Société déposante de soutenir qu'il y avait unité d'invention au sens de l'article 14 de la loi et l'interprétation de l'article 9 du décret donné par cette même Société - selon laquelle pourraient être incluses dans une même demande de brevet des revendications pour des produits, des applications.... - ne pouvait être admise dans la mesure où elle aboutissait à une contradiction avec l'article 14 susvisé.

Toutefois, cet arrêt nous paraît appeler trois remarques :

- 1) D'une façon générale, les motifs de cet arrêt, s'ils étaient appliqués tels quels à d'autres cas, pourraient conduire à des solutions qui ne seraient pas conformes à l'esprit de la loi.  
En particulier une revendication générale de produits et une revendication particulière d'un produit entrant dans la définition de la revendication générale doivent être considérées comme constituant une même invention. Une demande contenant de telles revendications ne doit pas être susceptible de faire l'objet d'une demande de division.
- 2) L'un des arguments avancés par la Cour à l'appui de sa décision est que les deux revendications en cause ne relèveraient pas au moins pour partie des mêmes recherches d'antériorités lors de l'établissement de l'avis documentaire.  
En l'espèce cet argument ne peut être pertinent car il a été indiqué, à plusieurs reprises, par les dirigeants de l'I.N.P.I qu'il ne saurait être question d'inférer, automatiquement, le vice de complexité de la multiplicité des recherches décidées par l'I.N.P.I. et de faire de cet organisme l'autorité effectivement compétente en matière de complexité.
- (3) Pour éviter la division de la demande il aurait, sans doute, été possible de rédiger d'une façon différente les revendications : la demande aurait pu contenir une revendication visant l'application de toute la famille

de produits, en englobant les produits connus et les produits nouveaux, une autre revendication visant toute cette même famille de produits, avec une sous-revendication visant les seuls produits nouveaux. Dans un tel cas il n'aurait pas dû être possible, pour l'I.N.P.I., d'imposer la division.

*OBSERVATIONS GÉNÉRALES.*

La démarche d'ORÉAL formant un recours contre la décision de rejet de ses observations et point contre la décision de rejet de sa demande non divisée a été astucieuse.

La confirmation de la décision du Directeur de l'I.N.P.I. de rejeter les observations n'affecte pas la demande et ORÉAL peut procéder à sa division, évitant un rejet de la demande sur la base de l'article 16.

La solution aurait été autre si ORÉAL avait attendu pareil rejet de sa demande et formé un recours à son encontre. Dans ce cas, en effet, la confirmation par la Cour de Paris de la décision de rejet prévu par l'I.N.P.I. n'aurait comporté aucune forme de sauvetage de la demande pour la société déposante.

COUR D'APPEL DE PARIS

22 février 1977

ENTRE : La Société Anonyme L'O R E A L, dont le siège social est à Paris (8e),  
14, rue Royale, agissant poursuites et diligences de son Président-  
Directeur-Général, le sieur François DALLE, domicilié audit siège.

ET : Une décision du Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle  
en date du 21 septembre 1976 ayant rejeté les observations présentées par la  
requérante.

A cette audience, tenue publiquement, ont été entendus, l'avocat de  
la requérante en sa plaidoirie, puis le Ministère Public en ses observations, l'af-  
faire a été mise en délibéré et renvoyée pour arrêt.

Après délibération par les mêmes magistrats, l'arrêt suivant a été  
rendu :

LA COUR,

Statuant sur le recours de la société l'OREAL contre la décision du  
Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle rendue le 21 septembre  
1976 qui a rejeté les observations de la requérante ;

Considérant qu'en son recours, formé le 12 octobre 1976 et déposé au  
Greffes de la Cour le 15 octobre 1976, la société L'OREAL demande à la Cour de dire  
que la décision du 21 septembre 1976 est nulle, qu'il n'y a lieu de diviser la de-  
mande 73.22.221 du 19 juin 1973, faite avec revendication d'une priorité luxembour-  
geoise du 20 juin 1972 et que la procédure de délivrance du brevet sur cette demande  
doit être poursuivie ;

Considérant que le Directeur de l'Institut National de la Propriété  
Industrielle a pris la décision entreprise aux motifs :

- Que la demande litigieuse visait d'une part des produits nouveaux,  
d'autre part, une application qui n'est pas uniquement celle desdits produits nou-  
veaux ;

- Que les observations présentées le 7 janvier 1975 pour le compte du  
demandeur du brevet mettaient en évidence :

- le fait que certains des copolymères greffés et réticulés, utilisés  
dans les compositions cosmétiques de la revendication "1", étaient déjà connus ;

- qu'en conséquence le fait de revendiquer en tant que tels des copo-  
lymères particuliers, résultant de la copolymérisation de pourcentages définis de  
chacun des quatre composants (un monomère de type non ionique, un monomère de type  
ionique, du polyéthylène glycol et un réticulant), révélait une invention, dont  
l'objet n'est pas relié au concept de l'incorporation de ces copolymères dans des  
compositions cosmétiques ;

- que la protection revendiquée pour ces copolymères était une pro-  
tection absolue sur les produits en eux-mêmes, indépendamment des applications possi-  
bles desdits produits ;

Considérant que la requérante soutient que l'article 14 de la loi de 1968, en posant comme règle qu'un brevet ne peut être délivré que pour une invention unique ou un groupe d'inventions reliées entre elles de façon à former une unité, n'a pas proscrit l'invention complexe, dès lors qu'il y avait unité d'invention ;

- qu'elle ajoute que l'article 9 du décret du 5 décembre 1968 a précisé la portée de l'article 14 de la loi et indique qu'il est suffisant qu'un lien technique existe entre les différents éléments d'invention ;

- que la décision, objet du recours, a violé l'article 9 du décret ;

Considérant que ce texte énumère, comme une possibilité la faculté de comprendre dans une même demande de brevet des revendications qui constituent, à les supposer nouvelles, quatre inventions distinctes relatives à un produit, son application, un procédé pour l'obtenir et des moyens pour mettre en oeuvre ce procédé ;

Considérant qu'il est évident que ces quatre types d'inventions sont reliées entre elles, et groupées forment une "unité" au sens de l'article 14 de la loi ;

Considérant en revanche que cette constatation condamne l'interprétation que la requérante entend donner à l'article 9 du décret selon laquelle le "singulier générique" employé dans le texte du décret équivaudrait à un pluriel et pourrait ainsi s'entendre : "pour des produits, des applications, des "procédés et des moyens... pour ces procédés" ; aboutissant à plusieurs groupes formant une unité au sens de la loi, non seulement entre eux, mais encore entre les différents groupes ;

Considérant en effet qu'un décret ne peut retrancher ou ajouter à la loi ;

Considérant que, à supposer même grammaticalement possible une telle interprétation, elle violerait l'article 14 de la loi qui prohibe non pas l'invention complexe, mais le brevet complexe ;

Or considérant qu'en l'espèce la demande litigieuse d'un seul brevet décrit plusieurs inventions, dont l'une relative à un produit constitué par une composition cosmétique contenant un copolymère greffé et réticulé selon la revendication I qui énumère de nombreux copolymères greffés et réticulés, sans indiquer, selon quel pourcentage ou quel poids, ils entrent dans sa composition ;

Considérant que la revendication 14 est relative à un produit constitué par un copolymère greffé et réticulé, venu de la copolymérisation de quatre composants dans des propositions strictement définies et limitées ;

Considérant ainsi que ces deux revendications portent sur des inventions distinctes relatives à des produits différents ; qu'elles ne sont pas reliées entre elles de façon à former une unité et, lors de l'établissement de l'avis documentaire ne relèveraient pas au moins pour partie des mêmes recherches d'antériorités ;

Considérant en conséquence qu'il échet de confirmer la décision du Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle ;

Considérant au surplus qu'aux termes de l'article 14 de la loi, les demandes divisionnaires bénéficient de la date de dépôt et, en l'espèce, de la date de priorité de la demande initiale et qu'ainsi cette décision n'est pas susceptible de causer un préjudice à la requérante ;

PAR CES MOTIFS,

Reçoit la société L'OREAL en son recours, l'y dit mal fondée,

Confirme en conséquence la décision du Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle rendue le 21 septembre 1976 ;

Dit que le Secrétaire-Greffier de cette Cour devra dans les huit jours notifier par lettre recommandée avec accusé de réception le présent arrêt tant à la société L'OREAL qu'à l'Institut National de la Propriété Industrielle ;

Met les dépens à la charge de la requérante ;

Prononcé à l'audience publique du mardi vingt deux février mil neuf cent soixante dix sept par Monsieur le Président Yves BERNARD lequel a signé la minute du présent arrêt avec Maître P. DUPONT secrétaire-greffier.

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2.189.004**  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

②① N° d'enregistrement national : **73.22221**  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- ②② Date de dépôt ..... 19 juin 1973, à 14 h 40 mn.  
④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 25-1-1974.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 7/00; C 08 f 19/00, 41/00.
- ⑦① Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.
- ⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire : Michel Nony, 1, rue de Stockholm, Paris (8).
- ⑤④ Compositions cosmétiques à base de copolymères greffés et réticulés et nouveaux copolymères  
utilisés.
- ⑦② Invention de : Christos Papantoniou.
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg  
le 20 juin 1972, n. 65.552/72 au nom de la demanderesse.*

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions cosmétiques à base de copolymères greffés et réticulés et les nouveaux copolymères utilisés.

Il a déjà été proposé d'utiliser pour la réalisation de 5 compositions cosmétiques telles que laques ou lotions de mise en plis, différents types de polymères qui peuvent être soit des homopolymères, soit des copolymères.

Parmi ceux-ci, on peut citer la polyvinylpyrrolidone, les copolymères tels que le copolymère vinylpyrrolidone/acétate de 10 vinyle; les copolymères d'acétate de vinyle et d'un acide carboxylique insaturé tel que l'acide crotonique; les copolymères résultant de la polymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester acrylique, méthacrylique ou d'un éther alcoylvinyle; les copolymères résultant de la copolymérisation 15 d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester vinylique d'un acide à longue chaîne carbonée ou encore d'un ester allylique ou méthallylique d'un acide à longue chaîne carbonée; les copolymères résultant de la copolymérisation d'un ester d'un alcool insaturé et d'un acide carboxylique saturé à courte chaîne 20 carbonée, d'un acide insaturé à courte chaîne carbonée, et d'au moins un ester d'un alcool saturé à longue chaîne carbonée et d'un acide insaturé à courte chaîne carbonée et les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un ester insaturé et d'au moins un acide insaturé.

25 Ces copolymères dont certains d'entre eux ont bénéficié d'une très large exploitation présentent effectivement une bonne affinité pour la kératine des cheveux, mais toutefois, n'ont pas l'ensemble des propriétés cosmétiques qui sont en général requises pour la réalisation d'excellentes laques et lotions de mise 30 en plis.

La Société demanderesse, après d'importantes études, vient de constater de façon tout-à-fait surprenante qu'il était possible de réaliser d'excellentes compositions cosmétiques telles que des laques ou lotions de mise en plis en utilisant un type 35 particulier de copolymères, ces copolymères ayant la caractéristique d'être à la fois greffés et réticulés.

La présente invention a donc pour objet de nouvelles compositions cosmétiques de meilleure qualité que celles qui étaient connues jusqu'à ce jour.

40 Les copolymères utilisables selon l'invention permettent

de réaliser des compositions cosmétiques telles que des laques ou des lotions de mise en plis qui donnent lieu à la formation de films présentant un excellent pouvoir laquant notablement supérieur à celui obtenu avec les résines déjà connues

5

1.

Il en résulte que les compositions cosmétiques selon l'invention procurent d'excellents résultats.

Les copolymères utilisables selon l'invention confèrent également aux laques et lotions de mise en plis, d'autres avantages particulièrement intéressants. Ils permettent de réaliser des films présentant une brillance notablement supérieure à celle des copolymères couramment utilisés aujourd'hui.

De plus, ils présentent une très grande affinité pour les cheveux, ce qui présente le double avantage de conférer une meilleure tenue à la chevelure lorsque les copolymères selon l'invention sont présents dans des lotions de mise en plis, ainsi que de permettre le peignage de la chevelure sans destruction importante du film de copolymères. On sait en effet que, lorsque l'on utilise des résines du type actuellement connu, le peignage provoque l'élimination quasi-totale de ces résines qui tombent sous forme d'une poudre blanche. Au contraire, dans le cas des compositions cosmétiques selon l'invention, le peignage est rendu possible tandis que les films de copolymères peuvent néanmoins être facilement enlevés par brossage ou par lavage à l'aide d'un shampoing de type conventionnel.

La présente invention a donc pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition cosmétique contenant en mélange dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère greffé et réticulé, ce copolymère résultant de la copolymérisation :

- a) d'au moins un monomère du type non-ionique, pyrrolidone
- b) d'au moins un monomère du type ionique ou de N-vinyl/
- c) de polyéthylène glycol, et
- d) d'un réticulant pris dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le

tétraallyloxyéthane et les polyallylsucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Par "copolymère greffé et réticulé" on doit entendre des copolymères comportant sur leur chaîne principale des ramifications ou greffons, ceux-ci étant eux-mêmes reliés les uns aux autres par l'intermédiaire d'un réticulant.

Il s'ensuit donc que ces copolymères greffés et réticulés comportent un réseau de ramifications assez dense qui dépend en grande partie du degré d'insaturation du réticulant.

Les copolymères greffés sont des polymères bien connus qui, schématiquement, peuvent être représentés de la façon suivante :

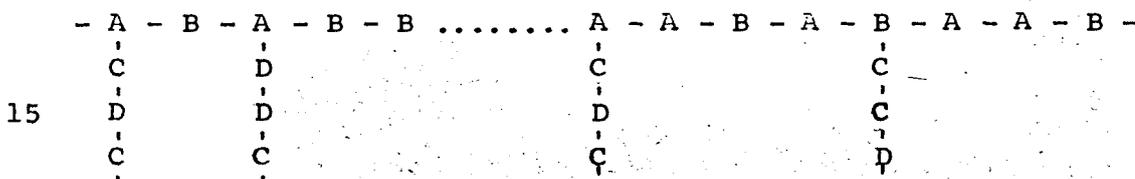


Figure 1

La chaîne principale - A - B - A - B - B ..... A - A - B - A - B ..... constitue "l'épine dorsale" du copolymère greffé et les chaînons -C - D ... D - C- constituent les greffons.

Les copolymères greffés et réticulés peuvent également être schématiquement représentés de la façon suivante :

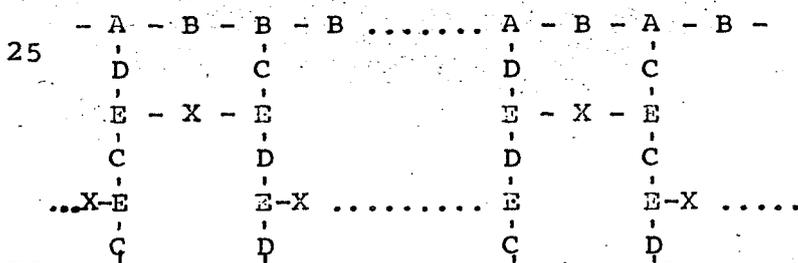


Figure 2

La chaîne principale ou "épine dorsale" - A - B - B - B ...A - B - A - B - est identique à celle du copolymère greffé, de même que les greffons. Toutefois, interviennent dans les copolymères greffés et réticulés, les chaînons - E - X - E - qui relient entre eux les différents greffons et/ou les différentes "épines dorsales" des polymères.

Ces chaînons E - X - E proviennent du réticulant qui, lorsqu'il comporte deux insaturations (comme dans la figure 2) forment des réseaux de réticulation bi-dimensionnels.

Comme indiqué ci-dessus le réticulant peut également

comporter plusieurs insaturations et dans ce cas les réseaux de réticulations sont tridimensionnels...ou pluri-dimensionnels.

Le degré d'insaturation est au minimum de 2 et peut être, dans le cas des polyallylsucroses, égal à 5.

5 Selon l'invention, les monomères non-ioniques peuvent être d'un type très varié et parmi ceux-ci on peut en particulier citer : l'acétate de vinyle, le stéarate de vinyle, le laurate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate d'allyle, le laurate d'allyle, le maléate de diéthyle, l'acétate d'allyle, 10 le méthacrylate de méthyle, le cétylvinyléther, le stéarylvinyléther et l'hexène.-1.

Les monomères ioniques peuvent être également d'un type très varié et parmi ceux-ci on peut en particulier citer : l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide vinyl acétique, l'acide maléique, l'acide acrylique, et 15 l'acide méthacrylique.

Le prépolymère sur lequel est effectué le greffage est comme indiqué ci-dessus du polyéthylèneglycol dont le poids moléculaire est généralement compris entre 200 et plusieurs 20 millions, mais de préférence entre 300 et 30.000.

Les copolymères greffés et réticulés utilisables selon l'invention sont de préférence constitués :

- a) de 5 à 85% en poids d'au moins un monomère non ionique,
- b) de 3 à 80% en poids d'au moins un monomère ionique ou 25 de N- vinyl pyrrolidone,
- c) de 2 à 50% en poids, mais de préférence de 5 à 30% de polyéthylène glycol, et
- d) de 0,01% à 8% en poids d'un réticulant, le pourcentage en réticulant étant exprimé par rapport au poids total 30 de a)+b)+c).

Ainsi si l'on copolymérise 246 g d'acétate de vinyle (82%), 24 g d'acide crotonique (8%) et 30 g de polyéthylène glycol (10%), la quantité de réticulant pourra varier entre 0,03 g (0,01%) à 24 g (8%).

35 Les copolymères greffés et réticulés tels qu'ainsi définis ont généralement un poids moléculaire compris entre 10.000 et 1.000.000, mais de préférence compris entre 15.000 et 500.000.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter soit sous forme de lotions de mise en plis, soit 40 sous forme de laques pour cheveux.

Les lotions de mises en plis selon l'invention se présentent sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques contenant de 5 à 70 % d'alcool et ont une concentration en copolymère greffé et réticulé comprise entre 0,4 et 5 %. Les alcools généralement utilisés pour la réalisation de telles lotions de mises en plis sont de préférence des alcools aliphatiques inférieurs à bas poids moléculaire tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

Les laques pour cheveux selon l'invention sont obtenues par mise en solution dans un alcool d'au moins un copolymère greffé et réticulé tel que défini ci-dessus, cette solution étant placée dans une bombe aérosol et mélangée à un gaz propulseur liquéfié sous pression.

On peut par exemple obtenir une laque aérosol selon l'invention en ajoutant à un mélange constitué par 1/4 à 1/3 d'alcool aliphatique anhydre tel que l'éthanol ou l'isopropanol et 3/4 à 2/3 d'un propulseur ou d'un mélange de propulseur liquéfié tel que des hydrocarbures halogénés du type trichlorofluorométhane ou dichlorodifluorométhane, 0,5 à 4 % en poids d'au moins un copolymère greffé et réticulé.

Quand, dans les compositions selon l'invention les copolymères greffés et réticulés, comportent des fonctions acides carboxyliques libres celles-ci peuvent être neutralisées à l'aide d'une base, dans une proportion comprise entre 50 à 100 % de la quantité correspondant à une neutralisation stoechiométrique, à l'aide d'une base organique ou minérale telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropylamines, la morpholine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, etc...

Bien entendu, il est possible d'ajouter aux compositions cosmétiques selon l'invention des adjuvants tels que des plastifiants, des parfums, des colorants, ou tout autre adjuvant conventionnel employé en cosmétique.

La présente invention a également pour objet un procédé de mises en plis, ce procédé consistant à imprégner les cheveux à l'aide d'une lotion selon l'invention, à enrouler les cheveux sur des rouleaux de mises en plis ayant un diamètre de 15 à 30 mm et à sécher les cheveux ainsi enroulés.

2189004

La présente invention a en outre pour objet les nouveaux copolymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation :

- 5 a) de 5 à 85 % en poids d'au moins un monomère non-ionique pris dans le groupe constitué par l'acétate de vinyle, le stéarate de vinyle, le laurate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate d'allyle, le laurate d'allyle, le maléate de

diéthyle, l'acétate d'allyle, le méthacrylate de méthyle, le cétylvinyléther, le stéarylvinyléther et l'hexène-1,

b) de 3 à 80% en poids d'au moins un monomère ionique pris dans le groupe constitué par l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide vinyl acétique, l'acide maléique, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique ou de N-vinylpyrrolidone;

c) de 2 à 50% en poids mais de préférence de 5 à 30% de polyéthylène glycol; et

10 d) de 0,01 à 8% d'un réticulant pris dans le groupe constitué par :

le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucroscs ayant de 15 2 à 5 groupes allyles par mole de sucrose, le pourcentage en réticulant étant exprimé par rapport au poids total de a)+b)+c).

Les caractéristiques (poids moléculaire, constitution, etc...) données précédemment pour les copolymères greffés et 20 réticulés utilisables dans les compositions cosmétiques selon l'invention s'appliquent également pour les nouveaux copolymères greffés et réticulés tels qu'ainsi définis.

La présente invention a en outre pour objet le procédé de préparation des copolymères greffés et réticulés. La réaction 25 de polymérisation peut être effectuée selon les méthodes classiques, c'est-à-dire en masse, en suspension, en émulsion ou en solution dans un solvant. De façon préférentielle, la polymérisation est réalisée soit en masse, soit en suspension.

Les initiateurs de polymérisation sont en général les 30 initiateurs classiques de polymérisation radicalaires, mais leur choix dépend principalement des différents monomères utilisés et du milieu réactionnel. Parmi les différents initiateurs utilisables selon l'invention, on peut en particulier citer les peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde lauroyle, 35 le peroxyde d'acétyle et l'hydroxy-peroxyde de benzoyle; les catalyseurs qui, par décomposition dégagent un gaz inerte tel que l'azo-bisisobutyronitrile; les catalyseurs d'oxydo-réduction tels que le persulfate de sodium, le sulfite de sodium et l'eau oxygénée. La concentration de l'initiateur est générale- 40 ment comprise entre 0,2 et 15% et de préférence entre 0,5 et 12%

en poids par rapport au poids total des réactifs (monomères, polyéthylène glycol et réticulant).

Dans la polymérisation en suspension, il importe que les différents réactifs ne soient pas miscibles avec l'eau ou le liquide inerte utilisé pour réaliser la polymérisation. En conséquence, si l'on utilise l'eau comme milieu de suspension, il importe de la saturer avec un sel minéral tel que le chlorure de sodium, car le polyéthylène glycol est soluble dans l'eau. Si l'un des monomères est également soluble dans l'eau (cas des acides) l'addition de chlorure de sodium a pour effet de le mettre en suspension et ainsi la totalité des réactifs se trouve alors dans les gouttelettes.

Les agents de suspension utilisés selon la présente invention peuvent être ceux conventionnellement employés tels que l'hydroxyéthylcellulose connue sous la dénomination commerciale de "Cellosize", l'acide poly-acrylique réticulé connu sous la dénomination de "Carbopol" et les alcools polyvinyliques connus sous la dénomination commerciale de "Rhodoviol" etc...

Lorsque la polymérisation a lieu en émulsion, la réaction s'effectue en présence d'un agent émulsionnant tel que par exemple le stéarate de potassium, le palmitate de potassium, le laurate de potassium, le chlorhydrate de lauryle amine, etc...

Le poids moléculaire des copolymères greffés et réticulés peut être réglé en introduisant en cours de polymérisation de petites quantités (0,05 à 0,4% en poids) d'agent régulateur des chaînes tel que les aldéhydes comme le butyraldéhyde, ou des substances chlorées telles que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone, des mercaptans tels que le lauryl-mercaptan, etc...

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant en décrire à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif des exemples de préparation des copolymères greffés et réticulés, ainsi que des exemples de compositions cosmétiques à base de ces copolymères.

EXEMPLES DE PREPARATION DE COPOLYMERESEXEMPLE 1

Dans un ballon de 2 litres muni d'un agitateur mécanique, d'un tube adducteur d'azote, d'un thermomètre et d'un réfrigé-  
 5 rant, on introduit 400 g d'une solution aqueuse contenant 104 g de chlorure de sodium et 0,8 g de Cellosize. Puis on introduit une solution composée de 246 g d'acétate de vinyle, 24 g d'acide crotonique, 30 g de polyéthylène glycol (poids moléculaire (PM) =  
 20.000), 0,6 g de tétra-allyloxyéthane et 6 g de peroxyde de  
 10 benzoyle à 100%. Après addition, on chauffe sous agitation et reflux pendant environ 8 heures. Après ce temps, la polymérisation est terminée. Les perles obtenues sont lavées et récupérées de manière conventionnelle.

Rendement : 85%

15 Indice d'acide : 53,8

Viscosité .....(solution à 5% dans le DMF à 35°C): 7,73 cps.

EXEMPLE 2

Dans un ballon de 1 litre muni d'un agitateur mécanique,  
 20 d'un tube adducteur d'azote, d'un thermomètre et d'un réfrigé- rant, on introduit 220 g d'une solution aqueuse contenant 77 g de chlorure de sodium et 0,44 g de Cellosize. Puis on introduit une solution composée de 82 g d'acétate de vinyle, 8 g d'acide crotonique, 10 g de polyéthylène glycol (poids moléculaire :  
 25 20.000), 15 g de diallyléther et 10 g d'azo-bisisobutyronitrile. Après addition, on chauffe à 70°C pendant 24 heures. Après ce temps, la polymérisation est terminée. Les perles obtenues sont lavées et récupérées de manière conventionnelle.

Rendement : 82 %

30 EXEMPLE 3

Selon le procédé décrit à l'exemple 1, on polymérise :

- Acétate de vinyle	63 g
- N-vinyl pyrrolidone	27 g
- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
35 - Tétraallyloxyéthane	0,1 g
- Azo bis-isobutyronitrile	4 g
- Chlorure de sodium	152 g
- Solution de Cellosize à 0,06 % dans l'eau	400 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

40 Viscosité .....(solution à 5% dans le DMF à 35°C):  
2,71 cps.

EXEMPLE 4

Selon le procédé décrit à l'exemple 1, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	72 g
	- Acide crotonique	8 g
5	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	20 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Peroxyde de benzoylc	2 g
	- Solution de Cellosize à 0,2% dans l'eau	200 g
	- Chlorure de sodium	76 g
10	Caractéristiques du polymère obtenu :	
	Indice d'acide : 57	
	Viscosité (solution à 5% dans le DMF à 35°C): 6 cps.	

EXEMPLE 5

Selon le procédé décrit à l'exemple 1 on polymérise :

15	-Acétate de vinyle	82 g
	- Acide crotonique	8 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 4000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Solution de Cellosize à 0,2% dans l'eau	200 g
20	- Chlorure de sodium	76 g
	- Peroxyde de benzoylc	2 g
	Caractéristiques du polymère obtenu :	
	Indice d'acide : 57,8	
	Viscosité (solution à 5% dans le DMF à 35°C):3,17 cps.	

25 EXEMPLE 6

Selon le procédé décrit à l'exemple 1, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	82 g
	- Acide crotonique	8 g
	- Polyéthylèneglycol de PM1500	10 g
30	- Tétraallyloxyéthano	0,2 g
	- Solution de Cellosize à 0,2% dans l'eau	200 g
	- Chlorure de sodium	76 g
	- Peroxyde de benzoylc	2 g
	Caractéristiques du polymère obtenu :	
35	Indice d'acide : 57,9	
	Viscosité (solution à 5% dans le DMF à 35°C) : 2,83 cps.	

EXEMPLE 7

Selon le procédé décrit à l'exemple 1, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	70 g
5	- Acide crotonique	20 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétrallyloxyéthane	0,2 g
	- Peroxyde de benzoyle	2 g
	- Solution de Cellosize à 0,4% dans l'eau	200 g
10	- Chlorure de sodium	76 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 136

Viscosité ( solution à 5% dans le DMF à 35°C ) : 2,18 cps

EXEMPLE 8

15 Selon l'exemple 1, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	85 g
	- Acide crotonique	5 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 40 000	10 g
	- Tétrallyloxyéthane	0,2 g
20	- Peroxyde de benzoyle	2 g
	- Solution de Cellosize à 0,2 % dans l'eau	200 g
	- Chlorure de sodium	76 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 39

25 Viscosité ( solution à 5% dans le DMF à 35°C ) : 5,15 cps

EXEMPLE 9

Selon l'exemple 1, on polymérise :

- Acétate de vinyle	82	g
- Acide crotonique	8	g
5 - Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10	g
- Phtalate de diallyle	0,2	g
- Peroxyde de benzoyle	10	g
- Solution de Cellosize à 0,2% dans l'eau	200	g
- Chlorure de sodium	76	g

10 Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 57

Viscosité (solution à 5% dans le DMF à 35°C) : 3,34 cps.

EXEMPLE 10

Selon l'exemple 1, on polymérise :

15 - Acétate de vinyle	82	g
- Acide crotonique	8	g
- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10	g
- Diallylmélatmine	0,2	g
- Azo bis-isobutyronitrile	2,2	g
20 - Solution de Cellosize à 0,2% dans l'eau	200	g
- Chlorure de sodium	76	g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 59

Viscosité (solution à 5% dans le DMF à 35°C) : 2,77 cps.

25 EXEMPLE 11

Dans un ballon de 1 litre muni d'un agitateur mécanique, d'un tube adducteur d'azote et d'un réfrigérant, on introduit 10 g de stéarate de vinyle, 10 g d'acide allyloxyacétique, 0,02 g de tétraallyloxyéthane, 10 g de polyéthylène glycol de poids moléculaire 20.000 et 2 g de peroxyde de benzoyle à 100% en solution dans 70 g d'acétate de vinyle.

Le mélange est chauffé au reflux, puis à 80°C pendant 8 h.

On obtient un polymère :

Indice d'acide : 31,4

Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 3,5 cps.

5

EXEMPLE 12

Selon le procédé décrit à l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	71 g
	- Stéarate d'allyle	15 g
10	- Acide allyloxyacétique	4 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Peroxyde de benzoyle	3 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

15

Indice d'acide : 25

Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 2,84 cps.

EXEMPLE 13

20 Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	65 g
	- Stéarate d'allyle	10 g
	- Acide allyloxyacétique	5 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	20 g
25	- Tétraallylsucrose	0,2g
	- Peroxyde de benzoyle	3 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 23

30

Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 3,18 cps.

EXEMPLE 14

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	70 g
35	- Acétate d'allyle	10 g
	- Acide crotonique	10 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Peroxyde de benzoyle	3 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 91

Viscosité (solution à 5% dans le DMF à 35°C) : 3,73 cps.

5 Viscosité ( 2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2  
méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique  
à 50% d'éthanol, à 32,6°C) : 3,63 cps.

EXEMPLE 15

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	70 g
10	- Méthacrylate de méthyle	10 g
	- Acide crotonique	10 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Peroxyde de benzoyle	3 g

15 Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 57

Viscosité ( 2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2  
méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique  
à 50% d'éthanol, à 32,6°C) : 5,5 cps.

20 EXEMPLE 16

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	80 g
	- Acide vinylacétique	10 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
25	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Peroxyde de benzoyle	3 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 63

30 Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2  
méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique  
à 50 % d'éthanol, à 32,6°C) : 2,83 cps.

EXEMPLE 17

Selon l'exemple 1 on polymérise :

- Acétate de vinyle	85 g
- Acide crotonique	5 g
5 - Polyéthylène glycol de PM 20.000	10 g
- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
- Peroxyde de benzoyle	3g
- Solution de cellosize à 0,2 % dans l'eau	200g
- Chlorure de sodium	76g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 37

10 Viscosité (solution à 5%, dans le DMF à 35°C) : 2,63 cps

EXEMPLE 18

Selon l'exemple 11, on polymérise :

- Propionate de vinyle	80 g
- Acide crotonique	10 g
15 - Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
- Peroxyde de benzoyle	2 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 34

20 Viscosité ( 2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50 % d'éthanol, à 34,6°C) : 3,53 cps.

EXEMPLE 19

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	45 g
	- Maléate de diéthyle	35 g
	- Acide crotonique	10 g
5	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Azo bis-isobutyronitrile	1,5 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 67,3

10	Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 2,5 cps.
----	--

EXEMPLE 20

Selon l'exemple 11 on polymérise :

15	- Méthacrylate de méthyle	80 g
	- Acide acrylique	10 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Diméthacrylate de l'éthylène glycol	0,02 g
	- Azo bis-isobutyronitrile	1,5 g

20 Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 68,6

Viscosité ( 2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C): 5,7 cps.

25 EXEMPLE 21

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Hexène-1	30 g
	- N-vinyl pyrrolidone	60 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
30	- Tétraallyloxyéthane	0,1 g
	- Azo bis-isobutyronitrile	1,5 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C): 3 cps.

EXEMPLE 22

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	70 g
	- Cétyl vinyl éther	10 g
	- Acide allyloxyacétique	10 g
5	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,01 g
	- Azo bis-isobutyronitrile	1,75 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 47

10	Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 2,99 cps.
----	---

EXEMPLE 23

Selon l'exemple 11, on polymérise :

15	- Acétate de vinyle	70 g
	- Stearyl vinyléther	10 g
	- Acide crotonique	10 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,01 g
20	- Azo bis-isobutyronitrile	1,75 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

Indice d'acide : 65

25	Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 3,85 cps.
----	---

EXEMPLE 24

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	70 g
	- Laurate de vinyle	10 g
30	- Acide crotonique.	10 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	10 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,02 g
	- Peroxyde de benzoyle	2 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

35 Indice d'acide : 63

	Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 3,7 cps.
--	--

EXEMPLE 25

Selon l'exemple 11, on polymérise :

	- Acétate de vinyle	70 g
	- Laurate d'allyle	5 g
5	- Acide crotonique	10 g
	- Polyéthylèneglycol de PM 20.000	15 g
	- Tétraallyloxyéthane	0,2 g
	- Peroxyde de benzoyle	3 g

Caractéristiques du polymère obtenu :

10 Indice d'acide : 66

Viscosité (2% de polymère neutralisé avec de l'amino-2-méthyl-2 propanol-1, en solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol, à 34,6°C) : 3,1 cps.

EXEMPLES DE COMPOSITION15 EXEMPLE A

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

	- Polymère préparé selon l'exemple 4.....	8 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 pH 7	
20	- Alcool éthylique q.s.p.....	100 g

25 grammes de cette solution sont conditionnés dans une bombe aérosol avec 45 g de propulseur gazeux liquéfié F<sub>11</sub> (Trichlorofluorométhane) et 30 g F<sub>12</sub> (Dichlorodifluorométhane).

25 Après pulvérisation de cette laque sur la chevelure, le cheveu est brillant et présente une excellente tenue.

Cette laque s'élimine parfaitement par brossage et il n'y a aucune accumulation de résine sur les cheveux même après plusieurs applications.

30 Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 4 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un des polymères préparé selon les exemples 3, 6, 8, 12 et 18.

EXEMPLE B

35 On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

	- Polymère préparé selon l'exemple 7.....	6 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol pH = 8	
	- Alcool éthylique q.s.p.....	100 g

40 25 grammes de cette solution sont conditionnés dans une bombe aérosol avec 45 g de F<sub>11</sub> et 30 g de F<sub>12</sub>.

On obtient ainsi une excellente loque conférant à la chevelure une excellente tenue.

Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 7 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un des polymères préparé selon les exemples 5, 9, 10, 22 et 23.

#### EXEMPLE C

On prépare selon l'invention une laque aérosol pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 14..... 8 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 pH = 7
- Alcool isopropylique q.s.p..... 100 g

25 grammes de cette solution sont conditionnés dans une bombe aérosol avec 45 g de F<sub>11</sub> et 30 g de F<sub>12</sub>.

On obtient ainsi une excellente laque rendant le cheveu brillant et non poisseux. On constate également une excellente tenue de la chevelure dans le temps.

#### EXEMPLE D

On prépare selon l'invention une laque aérosol en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 16 ..... 7 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pH = 7,5
- Alcool éthylique q.s.p..... 100 g

30 grammes de ce mélange sont alors conditionnés dans une bombe aérosol avec 40 g de F<sub>11</sub> et 30 g de F<sub>12</sub>.

Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 16 peut être avantageusement remplacé par la même quantité du polymère préparé selon l'exemple 19 ou l'exemple 2.

#### EXEMPLE E

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 19..... 2 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pH = 7
- Alcool éthylique ..... 45 g
- Eau q.s.p..... 100 g

Cette lotion appliquée sur les cheveux donne naissance à un film non collant qui ne poudre pas et qui confère à la chevelure une excellente tenue.

Dans cet exemple on peut avantageusement remplacer le polymère préparé selon l'exemple 1 par la même quantité d'un des polymères préparé selon les exemples 22 et 23.

EXEMPLE F

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 1 ..... 1,5 g
- 5 - Amino-2 méthyl-2 propanédiol-1,3 pH = 7
- Alcool isopropylique ..... 30 g
- Eau q.s.p..... 100 g

Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 12 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un des polymères préparé selon les exemples 4, 5, 14, 21 et 25.

EXEMPLE G

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 24..... 3,5 g
- 15 - Amino-2 méthyl-2 propanol pH = 7,2
- Alcool éthylique ..... 40 g
- Eau q.s.p..... 100 g

Cette lotion appliquée de façon conventionnelle confère aux cheveux une excellente tenue dans le temps.

EXEMPLE H

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 3 ..... 2 g
- Parfum ..... 0,1g
- 25 - Alcool éthylique ..... 45 g
- Eau q.s.p..... 100 g

On obtient ainsi une excellente lotion de mises en plis permettant de conférer aux cheveux une très bonne tenue.

Dans cet exemple le copolymère préparé selon l'exemple 3 peut être avantageusement remplacé par la même quantité du polymère préparé selon l'exemple 21.

EXEMPLE I

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 2 ..... 1,5 g
- 5 - Amino-2 méthyl-2 propanédiol-1,3 pH = 7
- Alcool isopropylique..... 35 g
- Parfum ..... 0,1 g
- Eau q.s.p.....100 g

10 Cette lotion appliquée de façon conventionnelle donne après séchage des cheveux sur rouleaux de 15 à 30 mm une excellente ondulation présentant une grande tenue dans le temps.

Dans cette exemple le polymère préparé selon l'exemple 2 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un polymère préparé selon l'un des exemples 5, 11, 13 à 15 et 20.

15 EXEMPLE J

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Polymère préparé selon l'exemple 6..... 2,2 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol pH = 7,3
- 20 - Alcool éthylique.....60 g
- Parfum ..... 0,2 g
- Eau q.s.p.....100 g

Cette lotion donne une excellente mise en plis les cheveux sont brillants, souples et nerveux.

25 On note également une excellente tenue des mèches même dans une atmosphère à forte humidité.

Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 6 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un polymère préparé selon les exemples 7 à 10, 12 et 16 à 19.

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère greffé et réticulé résultant de la copolymérisation :

- 5 a) d'au moins un monomère du type non-ionique, pyrrolidone  
 b) d'au moins un monomère du type ionique ou de N-vinyl/  
 c) de polyéthylène glycol, et  
 d) d'un réticulant pris dans le groupe constitué par le  
 10 diméthacrylate d'éthylène glycol, les o,m et p- phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucrozes ayant de 2 à 5 groupes allyles par mole de sucrose.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le monomère du type non ionique est pris  
 15 dans le groupe constitué par :

- l'acétate de vinyle, le stéarate de vinyle, le laurate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate d'allyle, le laurate d'allyle, le maléate de diéthyle, l'acétate d'allyle, le méthacrylate de méthyle, le cétylvinyl éther,  
 20 le stéarylvinyl éther et l'hexène-1.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le monomère du type ionique est pris  
 dans le groupe constitué par :

- 25 - l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide vinyl acétique, l'acide maléique, l'acide acrylique, et l'acide méthacrylique,

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polyéthylène glycol a un poids moléculaire compris entre 200 et plusieurs millions et de préférence entre 300  
 30 et 30.000.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère greffé et réticulé résulte de la copolymérisation :

- 35 a) de 5 à 85% en poids d'au moins un monomère non-ionique,  
 b) de 3 à 80% en poids d'au moins un monomère ionique ou de N-vinyl pyrrolidone,  
 c) de 2 à 50% en poids, mais de préférence de 5 à 30% de polyéthylène glycol, et  
 40 d) de 0,01% à 8% en poids d'un réticulant, le pourcentage en réticulant étant exprimé par rapport au poids total de a)+b)+c).

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère greffé et réticulé a un poids moléculaire compris entre 10.000 et 1.000.000, mais de préférence entre 15.000 et 500.000.

5 7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères greffés et réticulés porteurs de fonctions carboxyliques libres sont neutralisés à l'aide d'une base organique ou minérale dans une proportion comprise entre 50 à 100% de la  
10 quantité correspondant à une neutralisation stoechiométrique.

8. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la base organique ou minérale est prise dans le groupe constitué par :

15 - l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,4  
20 à 5% en poids de copolymère greffé et réticulé, en solution aqueuse ou hydroalcoolique, et constitue une lotion de mise en plis.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que la solution hydroalcoolique contient de 5 à 70% d'un  
25 alcool aliphatique tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,5 à 4% en poids de copolymère greffé et réticulé en solution dans un mélange constitué par 1/4 à 1/3 d'alcool aliphatique anhydre, tel  
30 que l'éthanol ou l'isopropanol, et 3/4 à 2/3 d'un gaz propulseur liquéfié sous pression, dans une bombe aérosol, et constitue une laque pour cheveux.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le gaz propulseur est pris dans le groupe constitué par :  
35

- le trichlorofluorométhane, le dichloro-difluorométhane et leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient, de plus,  
40 d'autres adjuvants cosmétiques tels que des plastifiants, des

parfums ou des colorants.

14. Copolymère greffé et réticulé, caractérisé par le fait qu'il résulte de la copolymérisation :

- 5 a) de 5 à 85% en poids d'au moins un monomère non-ionique pris dans le groupe constitué par l'acétate de vinyle, le stéarate de vinyle, le laurate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate d'allyle, le laurate d'allyle, le maléate de diéthyle, l'acétate d'allyle, le méthacrylate de méthyle, le cétylvinyl-  
10 éther, le stéarylvinyléther et l'hexène-1;
- b) de 3 à 80% en poids d'au moins un monomère ionique pris dans le groupe constitué par l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide vinyl acétique, l'acide maléique, l'acide acrylique et  
15 l'acide méthacrylique ou de N-vinylpyrrolidone;
- c) de 2 à 50% en poids mais de préférence de 5 à 30% de polyéthylène glycol; et
- d) de 0,01 à 8% d'un réticulant pris dans le groupe constitué par :  
20 -le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose, le pourcentage en réticulant étant exprimé par rapport  
25 au poids total de a)+b)+c).

15. Copolymère selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le polyéthylène glycol a un poids moléculaire compris entre 300 et 30.000.

30 16. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, caractérisé par le fait que son poids moléculaire est compris entre 10.000 et 1.000.000 et de préférence entre 15.000 et 500.000.

35 17. Procédé de préparation des copolymères greffés et réticulés selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé par le fait que l'on copolymérise soit en masse, soit en suspension dans un solvant, au moins un monomère non-ionique, au moins un monomère ionique ou de N-vinylpyrrolidone, du polyéthylène glycol et un réticulant en présence d'un catalyseur de polymérisation dans une proportion comprise entre 0,2 et 15%

et de préférence entre 0,5 et 12 % en poids par rapport au poids total des réactifs.