

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 485 369

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 14514

(54)

Nouvel agent dépilatoire appartenant à la famille des polyuréthanes, son procédé de préparation et son application en cosmétique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. 3). A 61 K 7/155.

(22)

Date de dépôt..... 30 juin 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 53 du 31-12-1981.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : SOCIETE DES ADHESIFS ET PLASTIQUES DE L'EST
(SAPE), résidant en France.

(72)

Invention de : Hervé Grouiller.

(73)

Titulaire : SOCIETE LES LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE (LHD), résidant en France.

(74)

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

1

Nouvel agent dépilatoire appartenant à la famille
des polyuréthanes, son procédé de préparation et son application
en cosmétique.

La présente invention a trait à un nouvel agent 5 dépilatoire appartenant à la famille des polyuréthanes. Elle concerne également le procédé de préparation dudit agent dépilatoire, et son application en cosmétique notamment sous forme de composition en association avec d'autres substances.

Il existe des cires dépilatoires applicables à 10 l'état fondu sur le système pileux et qui, après refroidissement, ont une consistance assez forte pour permettre l'arrachage des poils. Elles présentent plusieurs inconvénients qui sont : la nécessité de chauffer la cire pour la fondre, les mauvaises odeurs qui résultent du chauffage, la lenteur du procédé, le coût 15 de l'appareillage, les dangers de brûlure, le faible intervalle de temps pendant lequel la cire est assez souple pour être arrachée sans se briser et assez consistante pour arracher les poils.

Il existe aussi des procédés d'épilation par 15 l'application de masses collantes à froid qui se présentent sous la forme d'emplâtres ou de tubes, ou encore de pots. Mais ces masses laissent des dépôts sur la peau qui ne peuvent être éliminés qu'à l'aide de solvants organiques, ce qui peut être la cause 20 d'allergies et d'intoxications.

On a trouvé de façon surprenante que des polyuréthanes comprenant des groupes OH libres sont particulièrement intéressants pour l'épilation, en ce sens que, pour les appliquer sur la peau puis les enlever, il n'est pas nécessaire de faire appel à la chaleur (chauffage supérieur à 40°C) et à des solvants organiques.

30 Le nouvel agent dépilatoire selon l'invention est caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les polyuréthanes présentant des groupes OH libres et en ce qu'il est pâteux ou visqueux à une température comprise entre 15 et 40°C et se rigidifie lorsqu'il est étiré à grande vitesse aux mêmes températures (15 - 40°C).

L'agent dépilatoire selon l'invention est préparé selon un procédé comprenant la réaction

5 a) d'un polyoléther I choisi parmi l'ensemble constitué par (i) les polyols oxyalkylénés obtenus par condensation d'un polyol II comprenant par molécule au moins 2 groupes OH libres, de préférence 3 à 6 groupes OH libres, avec un oxyde d'alkylène III, ladite condensation mettant en oeuvre 1 à 20 moles d'oxyde d'alkylène pour 1 groupe OH libre de II, et (ii) leurs mélanges, avec

10 b) un dérivé isocyanate IV comprenant au moins 2 groupes NCO libres par molécule.

De façon avantageuse, la réaction du polyoléther I et du dérivé isocyanate IV qui intervient dans la préparation du polyuréthane selon l'invention, est effectuée avec un excès de 15 groupes OH par rapport aux groupes NCO, à raison de 3 à 12 groupes OH libres provenant de I pour 1 groupe NCO libre provenant de IV. Cette réaction est mise en oeuvre à une température de 130 à 150°C, de préférence à 140°C, pendant au moins 1 heure, de préférence pendant 2 à 3 heures, sous atmosphère d'azote ; cette réaction peut, 20 le cas échéant, être catalysée.

Parmi les polyoléthers I qui conviennent pour la préparation des polyuréthanes selon l'invention, on peut notamment citer ceux qui sont obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène (OA), tel que l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, avec un 25 polyol II notamment un diol (en particulier l'éthylèneglycol et le propylèneglycol), un triol, un tétraol, un pentol, un hexitol ou leurs mélanges (les polyols II préférés étant le sorbitol, le dulcitol et le pentaérythritol), à raison de 1 à 20 groupes OA par groupe OH libre de II.

30 De façon avantageuse on pourra faire appel à des polyoléthers I disponibles dans le commerce, et en particulier aux produits commercialisés par la Société UGINE-KUHLMAN sous les nomenclatures d'UGIPOL 3310, 3320, 3540 et 3602 ou par la Société BASF sous les nomenclatures de LUPRANOL 3310, 3320, 3540 35 ou 3602. Il s'agit d'une manière générale de polyoléthers obtenus à partir de polyols, tels que le pentaérythritol, le sorbitol et le dulcitol, sur lesquels ont été condensés par catalyse alcaline de l'oxyde d'éthylène ou de propylène.

Parmi les dérivés isocyanates IV comprenant au moins 2 groupes NCO libres par molécule et qui conviennent selon l'invention pour la préparation du polyuréthane, on peut notamment citer les dérivés isocyanates choisis parmi l'ensemble constitué

5 par (i) les polyisocyanates tels que les 2,4-toluènediisocyanate, 2,6-toluènediisocyanate, diphenylméthyldiisocyanate; (ii) les prépolymères du type polyuréthane renfermant des groupes NCO libres et obtenus par réaction d'un polyisocyanate en excès avec un polyol, un polyoléther et/ou un polyolester, et (iii) leurs

10 mélanges.

Parmi les prépolymères du type polyuréthane renfermant des groupes NCO libres on peut notamment citer les produits de condensation d'un polyisocyanate en excès avec un polyolester et qui renferment en particulier 3 à 25 % de fonction

15 isocyanate tels que en particulier les produits commercialisés sous les nomenclatures de "EKANATE PS 21" (à 4,3 % de fonction isocyanate) de EKANATE PS 2 (à 4,9 % de fonction isocyanate) et EKANATE SR 8 (à 19,5 % de fonction isocyanate), par la Société UGINE-KUHLMAN. Les pourcentages donnés ci-dessus pour chaque EKANATE sont exprimés en

20 poids de fonctions NCO libres par rapport au poids moléculaire moyen du produit résultant de ladite condensation polyisocyanate (en excès)-polyolester.

Les moyens IV préférés sont le 2,4-toluènediisocyanate et le toluènediisocyanate commercial qui renferme 80 % en

25 poids d'isomère 2,4 et 20 % en poids d'isomère 2,6, ainsi que leurs mélanges avec les prépolymères renfermant des groupes NCO libres envisagés ci-dessus.

Selon l'invention on propose une masse dépilatoire renfermant en tant qu'agent dépilatoire un polyuréthane tel que

30 défini ci-dessus, en association, le cas échéant, avec un ou plusieurs additifs notamment choisi parmi les agents de cohésion et les agents améliorant le pouvoir adhésif.

Du point de vue pratique, ces additifs, quand ils sont utilisés, sont introduits dans la masse dépilatoire lors de sa fabrication, c'est-à-dire au cours de la réaction du polyol-éther I avec le dérivé isocyanate IV. Parmi les agents améliorant la cohésion on peut notamment citer la poudre de cellulose. Les prépolymères renfermant des groupes NCO libres mentionnés ci-dessus améliorent également la cohésion de la masse dépilatoire, notamment les prépolymères résultant de la réaction d'un polyisocyanate en excès avec un polyolester. Parmi les agents améliorant le pouvoir adhésif de la masse dépilatoire on peut notamment citer les résines du type esters de colophane, alkylphénols, coumarone, terpène, terpène-phénol.

Les masses dépilatoires renfermant des polyuréthanes selon l'invention sont très mouillantes et très fluides lorsqu'on les applique sur la peau et les poils, et au contraire, elles sont très visqueuses et presque rigides lorsqu'on les retire à grande vitesse. Dans le temps de l'application, elles enrobent parfaitement les poils et le grand nombre de fonction OH libres favorise à la fois leur pouvoir mouillant et leur adhésion au système pileux. Lorsqu'on tire sur la masse, d'un coup sec, elle se sépare de la peau sans laisser de dépôt, du fait de sa cohésion et de la raideur que lui confère la grande vitesse.

Le poil enrobé ne peut se désolidariser de la masse car son déplacement par rapport à elle ne peut être que longitudinal. Il est arraché puisque la masse, raidie par la vitesse, ne tolère aucun glissement dudit poil.

La masse dépilatoire selon l'invention est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels (notamment l'éthanol et l'acétone), mais elle présente l'avantage d'être nettoyable à l'eau savonneuse et même à l'eau pure. Elle permet d'arracher les poils très courts et fortement implantés. Elle est sensible à la vitesse de traction : elle est rigide et dure à forte vitesse, elle est enrobante à vitesse nulle ou faible.

Lors des essais effectués chez l'homme on a observé que cette masse dépilatoire ne provoquait aucune allergie, mais qu'elle était bien tolérée.

Elle peut être enduite sur un support souple, textile ou plastique (de préférence un support étanche), que l'on découpe en bande. L'utilisation est alors très simple:

5 - on applique la face enduite de masse dépilatoire sur la peau,

- on frotte la bande avec la main pour bien faire adhérer la masse dépilatoire à la peau,
- on tire d'un coup sec sur la bande (dans le sens inverse du poil) pour l'enlever.

10 La masse dépilatoire peut aussi être conditionnée dans des tubes avec embout applicateur. Après un éventuel chauffage au bain-marie, elle peut être appliquée aisément, puis retirée ensuite avec des bandes souples en polyester, en polyéthylène doublé de tissu ou en toute autre matière adhérant suffisamment à ladite masse pour la décoller.

15 Le meilleur mode de mise en oeuvre de l'invention consiste à préparer une masse dépilatoire ayant une viscosité de l'ordre de 15000 cPs à 40°C et de l'ordre de 200.000 cPs à 20°C. Dans ce but on fait réagir à 140°C pendant au moins 1 heure, et de 20 préférence pendant 2 à 3 heures, un polyoléther I avec un dérivé isocyanate IV choisi parmi le 2,4-toluènediisocyanate, le toluène-diisocyanate commercial renfermant 80 % en poids d'isomère 2,4 et 20 % en poids d'isomère 2,6 et leurs mélanges avec les prépolymères du type polyuréthane ayant des groupes NCO libres, les 25 moyens I et IV étant en quantités telles que l'on ait 3 à 12 groupes OH libres provenant de I pour 1 groupe NCO libre provenant de IV.

30 Le cas échéant, on pourra incorporer au cours de la réaction de I avec IV, de la poudre de cellulose en tant qu'agent de cohésion en quantité inférieure ou égale à 30 % en poids (de façon avantageuse 5 à 10 % en poids) par rapport au poids du polyoléther I.

35 Le cas échéant, on pourra également incorporer au cours de ladite réaction un agent améliorant le pouvoir adhésif en quantité inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids du polyoléther I.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre d'exemples de préparation nullement limitatifs, mais donnés à titre d'illustration.

5 EXEMPLE 1

Dans un réacteur muni d'un agitateur, on mélange 200 g de polyoléther I ayant un poids moléculaire équivalent (poids moléculaire divisé par le nombre de fonctions OH libres) de 140 (UGIPOL 3602) avec 20 g de résine terpénique (commercialisée sous 10 la nomenclature WT 95 par la Société GOOD YEAR). On chauffe le mélange résultant sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant 1 heure à 140°C. On ajoute goutte à goutte pendant 20 mn. 30 g de toluènediisocyanate commercial (80 % en poids d'isomère 2,4 et 20 % en poids d'isomère 2,6). L'addition terminée on fait 15 réagir à 140°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote.

La masse dépilatoire ainsi obtenue a une viscosité de 15500 cPs à 40°C et de 200,000 cPs à 20°C. Elle se rigidifie quand elle est étirée à grande vitesse entre 15 et 40°C.

EXEMPLE 2

20 On fait réagir pendant 3 heures à 140°C et sous atmosphère d'azote 100 g de polyoléther I ayant un poids moléculaire équivalent de 107 (UGIPOL 3310) avec 22 g de 2,4-toluènediisocyanate (soit à peu près le quart de la quantité stoechiométrique qui, dans le cas d'espèce, serait de 81,30 g 25 de 2,4-toluènediisocyanate). On obtient une masse dépilatoire qui se rigidifie quand elle est étirée à grande vitesse à 15 - 40°C.

EXEMPLE 3

30 On procède comme indiqué à l'exemple 1 en remplaçant la résine terpénique par 20 g d'une résine d'ester de colophane (commercialisée sous la nomenclature de GRANOLITE SG par la Société GRANEL). On obtient une masse dépilatoire analogue à celle de l'exemple 1 et ayant une viscosité de environ 15000 cPs à 40°C et de environ 200.000 cPs à 20°C.

EXEMPLE 4

Pour 100 g de polyoléther I ayant un poids moléculaire équivalent de 140 (UGIPOL 3602), la quantité stoechiométrique de toluènediisocyanate commercial (80 % en poids d'isomère 2,4 et 20 % en poids d'isomère 2,6) serait de 56 g ; on en n'utilise que 14 g, soit le quart. La réaction est effectuée sans catalyse pendant 3 heures à 140°C sous atmosphère d'azote.

EXEMPLE 5

Pour 100 g de polyoléther I (hexol polyoxyalkylé, UGIPOL 3540) ayant un poids moléculaire équivalent de 114,5, la quantité stoechiométrique de toluènediisocyanate commercial serait de 79 g, on en n'utilise que 26 g, soit environ le tiers. La réaction est effectuée à 140°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote.

EXEMPLE 6

On fait réagir 100 g de polyoléther I (UGIPOL 3602) avec 15 g de toluènediisocyanate et 4 g de prépolymère polyuréthane ayant des groupes NCO libres (EKANATE PS 21 à 4,3 % de fonction NCO), pendant 2 heures à 140°C sous atmosphère d'azote.

REVENDICATIONS

1. Agent dépilatoire caractérisé en ce qu'il est choisi parmi l'ensemble constitué par les polyuréthanes présentant des groupes OH libres, et en ce qu'il est pâteux ou visqueux à une température comprise entre 15 et 40°C et se rigidifie lorsqu'il est étiré à grande vitesse entre 15 et 40°C.
2. Procédé de préparation d'un agent dépilatoire selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir
 - a) un polyoléther I choisi parmi l'ensemble constitué par (i) les polyols oxyalkylénés obtenus par condensation d'un polyol II comprenant par molécule au moins 2 groupes OH libres, de préférence 3 à 6 groupes OH libres, avec un oxyde d'alkylène III, ladite condensation mettant en œuvre 1 à 20 moles d'oxyde d'alkylène pour 1 groupe OH libre de II, et (ii) leurs mélanges, avec
 - b) un dérivé isocyanate IV comprenant au moins 2 groupes NCO libres par molécule.
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que ladite réaction est effectuée en présence d'excès de groupes OH par rapport aux groupes NCO, à raison de 3 à 12 groupes OH libres provenant de I pour 1 groupe NCO libre provenant de IV.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la réaction du polyoléther I avec le dérivé isocyanate est réalisée à 130-150°C (de préférence à 140°C) pendant au moins 1 heure (de préférence pendant 2 à 3 heures) sous atmosphère d'azote.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dérivé isocyanate est choisi parmi l'ensemble comprenant (i) les polyisocyanates comprenant au moins 2 groupes NCO libres, notamment les 2,4-toluènediisocyanate, 2,6-toluène-diisocyanate, diphenylméthyldiisocyanate, (ii) les prépolymères du type polyuréthane renfermant des groupes NCO libres et obtenus par réaction d'un polyisocyanate en excès avec un polyol, un polyoléther et/ou un polyolester, et (iii) leurs mélanges.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le dérivé isocyanate est choisi parmi le 2,4-toluènediisocyanate, le toluènediisocyanate comprenant 80 % en poids d'isomère 2,4 et 20 % en poids d'isomère 2,6, et leurs mélanges avec les 5 prépolymères du type polyuréthane renfermant des groupes NCO libres.

7. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le polyoléther I est obtenu par condensation d'un oxyde d'alkylène choisi parmi l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, 10 avec un polyol choisi parmi le sorbitol, le dulcitol et le pentaérythritol.

8. Masse dépilatoire caractérisée en ce qu'elle est obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 2 à 7.

15 9. Masse dépilatoire selon la revendication 8 caractérisée en ce qu'elle renferme un agent améliorant le pouvoir adhésif, qui a été introduit au cours de la réaction du polyoléther I avec le dérivé isocyanate IV.

10. Masse dépilatoire selon la revendication 8 20 caractérisée en ce qu'elle renferme un agent améliorant le pouvoir adhésif en quantité inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids du polyoléther I.

11. Masse dépilatoire selon la revendication 8 25 caractérisée en ce qu'elle renferme de la poudre de cellulose en tant qu'agent de cohésion.

12. Application en cosmétique de la masse dépilatoire selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que ladite masse mise en contact avec la peau est étirée à grande vitesse dans le sens inverse du poil.