

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.12.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : ROUDOT Angéline, CHODOROWSKI-KIMMES Sandrine, PORTAL Julien et GIUSTINIANI Pascal.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ Mandataire(s) : Casalonga.

⑤④ Composition cosmétique comprenant un copolymère polyhydroxycanoate à chaîne hydrocarbonée (in)saturé, et au moins un latex de polyuréthane .

⑤⑦ Titre : Composition cosmétique comprenant un copolymère polyhydroxycanoate à chaîne hydrocarbonée (in)saturé, et au moins un latex de polyuréthane

La présente invention concerne une composition cosmétique C1 comprenant a) au moins un copolymère polyhydroxycanoate à groupes hydrocarbonés (in)saturés, b) au moins un latex de polyuréthane, c) éventuellement au moins un corps gras, d) éventuellement au moins un tensioactif et e) de l'eau ainsi qu'un procédé de traitement des matières kératiniques mettant en œuvre une telle composition.



Description

Titre de l'invention : Composition cosmétique comprenant un copolymère polyhydroxyalcanoate à chaîne hydrocarbonée (in)saturé, et au moins un latex de polyuréthane

- [0001] La présente invention concerne une composition cosmétique C1 comprenant a) au moins un copolymère polyhydroxyalcanoate à groupes hydrocarbonés (in)saturés, b) au moins un latex de polyuréthane, c) éventuellement au moins un corps gras, d) éventuellement au moins un tensioactif et e) de l'eau ainsi qu'un procédé de traitement des matières kératiniques mettant en œuvre une telle composition.
- [0002] Il est connu d'utiliser en cosmétique des polymères filmogènes véhiculables dans les milieux organiques tels que des huiles hydrocarbonées. Les polymères sont notamment utilisés comme agent filmogène dans des produits de maquillage tels que des mascaras, des eye-liners, des ombres à paupières ou des rouges à lèvres.
- [0003] Le document FR-A-2964663 décrit une composition cosmétique comprenant des pigments enrobés avec un polyhydroxyalcanoate en C₃-C₂₁ tel que le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate).
- [0004] Le document WO 2011/154508 décrit une composition cosmétique comprenant un dérivé ester de 4-carboxy-2-pyrrolidinone et un polymère filmogène qui peut être un polyhydroxyalcanoate tel que le polyhydroxybutyrate, le polyhydroxyvalérate et le polyhydroxybutyrate-co-polyhydroxyvalérate.
- [0005] Le document US-A-2015/274972 décrit une composition cosmétique comprenant une composition cosmétique comprenant une résine thermoplastique, telle qu'un polyhydroxyalcanoate, en dispersion aqueuse et un élastomère de silicone.
- [0006] Le document US2011/0015279 décrit l'utilisation de latex de polyuréthane (PUR) dans le soin de la peau. Le document EP1970391 décrit l'utilisation de latex de PUR pour augmenter l'adhésion sur le cheveu et ses propriétés de mise en forme. Le document WO2020074490 décrit l'utilisation de latex de PUR comme agent filmogène dans le domaine des cosmétiques et le document WO2021198051 décrit ces dérivés dans des applications maquillage. Aucun de ces documents ne décrit l'association de latex de PUR avec des polyhydroxyalcanoates. Ils ne parlent pas du problème technique de résistance au frottement ni de l'amélioration potentielle de l'adhésion au substrat en milieu gras.
- [0007] La plupart des copolymères polyhydroxyalcanoates sont des polymères issus de la polycondensation d'unités répétitives polymériques en grande majorité identiques et issus de même source de carbone ou substrat. Ces documents ne décrivent pas l'utilisation cosmétique de copolymères issus de la polycondensation à partir d'un

substrat ou 1^{ère} source de carbone aliphatique, et d'au moins un 2^{ème} substrat différent du premier comprenant une ou plusieurs groupes hydrocarbonés (in)saturés avec des - latex de polyurethanes. Un besoin existe donc de disposer de composition comprenant des copolymères polyhydroxycanoates hydrophiles ou lipophiles solubles en phase grasse. Cela permet d'obtenir un film sur les matières kératiniques présentant de bonnes propriétés cosmétiques, notamment une bonne résistance aux huiles et au sébum, ainsi que pouvoir jouer sur la brillance ou matité, qui soit facile à appliquer, non collant et assez souple pour être confortable après application sur les matières kératiniques.

[0008] La demanderesse a découvert que des copolymères polyhydroxycanoates à groupes hydrocarbonés greffés ou fonctionnalisés particuliers, tels que définis ci-après, peuvent être facilement mis en œuvre dans les milieux gras, permettant ainsi d'obtenir des compositions homogènes. La composition présente une bonne stabilité, notamment après un stockage d'un mois à la température ambiante (25 °C). La composition, notamment après son application sur les matières kératiniques, permet d'obtenir un film ayant de bonnes propriétés cosmétiques, en particulier une bonne résistance aux huiles et au sébum, ainsi qu'un aspect mat ou brillant.

[0009] Cependant dans beaucoup de conditions d'utilisation de matériaux filmogènes sur les matières kératiniques telles que dans des applications de maquillage ou de coloration par exemple, il est souhaitable d'avoir, outre une bonne résistance à l'eau et aux huiles notamment alimentaires telles que l'huile d'olive, une très bonne résistance au frottement des dépôts de matériaux filmogènes tant pour éviter le transfert par exemple vers les vêtements, que pour conserver un aspect homogène des dépôts. Si la résistance au frottement est insuffisante, on peut obtenir des dépôts qui deviennent rapidement très inesthétiques pour les consommateurs, en particulier si ces dépôts sont colorés comme dans les applications de maquillage telles que les rouges à lèvres, les fonds de teint ou les mascaras. Dans les applications capillaires, l'absence de résistance au frottement est également très problématique dans toutes les applications coloration car elles engendrent un transfert vers les vêtements et créent un aspect inesthétique des fibres kératiniques.

Il existe donc un réel besoin d'obtenir des dépôts de matériaux filmogènes qui soient résistants aux huiles notamment alimentaires, résistants à l'eau et ayant une très bonne résistance aux frottements. Par ailleurs, pour un usage cosmétique, il est nécessaire que la brillance ou la matité soient conformes aux attentes des consommateurs en fonction de l'utilisation attendue. Ainsi, pour un gloss, on recherchera une brillance élevée alors que pour un fond de teint on recherchera un aspect le plus naturel possible. Dans le domaine capillaire, il peut être recherché une brillance qui doit néanmoins rester dans domaine acceptable, une brillance trop élevée pouvant être inesthétique et une matité

trop importante étant un frein à l'utilisation. Il est donc important de pouvoir moduler la brillance et/ou la matité par exemple en mettant en œuvre des adjuvants particuliers lorsque c'est possible ou en mettant en œuvre des mélanges de polymères filmogènes dont les propriétés en termes de brillance et de matité peuvent être complémentaires. On pourra ainsi par exemple associer à un composé jugé trop mat dans une application un autre composé brillant afin que l'association des deux soit de brillance ou de matité conforme à l'application visée.

[0010] Ce problème est résolu par la mise en oeuvre de compositions C1 décrites ci après, ces compositions permettant d'améliorer de façon importante la résistance au frottement des copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA). De plus les compositions C1 selon l'invention permettent d'obtenir après dépôt, un film sur les matières kératiniques présentant de bonnes propriétés cosmétiques, notamment une bonne résistance aux huiles et au sébum, une bonne résistance à l'eau ainsi que pouvoir jouer sur la brillance ou matité. Les dépôts obtenus sont non collants et souples donc confortables après application sur les matières kératiniques.

[0011] Ainsi l'objet principal de la présente invention est une composition C1 comprenant :

a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) qui contien(nen)t, de préférence consistant en, plusieurs unités répétitives choisies parmi les unités (A) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

- [-O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité (A)
- unités polymériques (A) dans lesquelles :
- **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, non cyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou cyclique saturée ou insaturée, aromatique ou non aromatique, comprenant de 5 à 28 atomes de carbones ; de préférence la chaîne hydrocarbonée est choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ; ladite chaîne hydrocarbonée étant :
 - éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁ - C₄)(alkyl)amino, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide -C(O)-N(R_a)₂ ou -C(S)-N(R_a)₂, g) cyano, h) iso(thio)cyanate, i) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, et j) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, époxyde ou dithiolane, k) actif cosmétique ; l) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique, m) thiosulfate et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c), b')

$S(O)_r$, ou (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide ; R_a représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, ou aryl (C_1-C_4) alkyle tel que benzyle, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène ; R_b et R_c , identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_4) alkyle ou (C_1-C_4) alkoxy particulièrement un seul substituant ; de préférence choisi parmi b) halogène, et j) tel que epoxide ; et/ou

- éventuellement interrompue par un ou plusieurs a') hétéroatomes tels que O, S, $N(R_a)$, et $Si(R_b)(R_c)$, b') $S(O)_r$, (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide avec r valant 1 ou 2, R_a étant tel que défini précédemment, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène, R_b et R_c , étant tels que définis précédemment ; et

b) un ou plusieurs latex de polyuréthane ; et

c) éventuellement un ou plusieurs corps gras ; de préférence liquides à 25 °C et à pression atmosphérique ; et

d) éventuellement un ou plusieurs tensioactifs ; et

e) de l'eau,

de préférence la composition C1 comprend c) un ou plusieurs corps gras et d) un ou plusieurs tensioactifs et e) de l'eau.

[0012] Un autre objet de l'invention est l'utilisation en cosmétique d'une composition C1 comprenant a) d'un ou plusieurs copolymère(s) PHA tel(s) que défini(s) précédemment, b) un ou plusieurs latex de polyuréthanes tel(s) que défini(s) précédemment, c) éventuellement un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) précédemment, d) un ou plusieurs tensioactifs et d) de l'eau, de préférence comprenant c) un ou plusieurs corps gras et d) un ou plusieurs tensioactifs et e) de l'eau.

[0013] Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement des matières kératiniques de préférence α) les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou β) la peau humaine, en particulier des lèvres, mettant en œuvre a) un ou plusieurs copolymère(s) PHA tel(s) que défini(s) précédemment, b) un ou plusieurs latex de polyuréthanes tel(s) que défini(s) précédemment, éventuellement c) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) précédemment, éventuellement d) un ou plusieurs tensioactifs et d) de l'eau de préférence mettant en œuvre a) et b) et c) et d) et e) .

[0014] Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé cosmétique, non thérapeutique, de traitement des matières kératiniques, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition C1 telle que définie précédemment. Le procédé de traitement est en particulier un procédé de soin ou de maquillage des matières kératiniques.

[0015] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

[0016] Par « *latex de polyuréthane* » on entend une dispersion aqueuse de polymère polyuréthane tel que défini précédemment ; les termes « *latex de polymère(s) polyuréthane(s)* » et « *latex de polyuréthane* » sont équivalents ;

[0017] Par « *Actif cosmétique* » : on entend le radical d'un composé organique ou organosilicié pouvant être intégré à une composition cosmétique pour apporter un effet sur les matières kératiniques, que cet effet soit immédiat ou apporté par des applications répétées. A titre d'exemples d'actif cosmétique on peut citer les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que ceux issus d'azurants optiques, ou les chromophores issus de filtres UVA et/ou UVB, les actifs anti-âges ou destinés à apporter un bénéfice sur la peau tels que les actifs ayant une action sur la fonction barrière, les actifs déodorants différents de particules minérales, les actifs antitranspirants différents de particules minérales, les actifs desquamants, les actifs antioxydants, les actifs hydratants, les actifs régulateurs de sébum, les actifs destinés à limiter la brillance de la peau, les actifs destinés à lutter contre les effets de la pollution, les actifs antimicrobiens ou bactéricides, les actifs antipelliculaires, et les parfums.

- Par « *(hétéro)aryle* » on entend les groupes aryle ou hétéroaryle ;
- Par « *(hétéro)cycloalkyle* » on entend les groupes cycloalkyle ou hétérocycloalkyle ;
- Les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :
 - un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
 - un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ;
 - un groupement hydroxy ;
 - un radical alcoxy en C₁-C₂ ; un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
 - un radical amino ;
 - un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆, C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
 - un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène,
 - un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical carbamoyle ((R)₂N-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
 - un radical alkylsulfonylamino (R'SO₂-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;

- un radical aminosulfonyle ((R)₂N-SO₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano (CN) ;
- un groupement polyhalogéno(C₁-C₄)alkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF₃) ;
- la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupements :
 - hydroxy,
 - alcoxy en C₁-C₄, (poly)hydroxyalcoxy en C₂-C₄,
 - alkylcarbonylamino ((RCO-NR'-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R est un radical alkyle en C₁-C₂, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
 - alkylcarbonyloxy ((RCO-O-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
 - alkoxycarbonyle ((RO-CO-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
- un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupements oxo ;
- une chaîne hydrocarbonée est insaturée lorsqu'elle comporte une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples ;
- un radical « *aryle* » représente un groupement mono ou polycyclique hydrocarboné, condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de carbones, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphthyle ;
- un radical « *hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzo-

triazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyne, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyne, pyrazoyl-triazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyne, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrilyne, triazolyle, xanthilyne;

- un radical « *cyclique* » ou « *cycloalkyle* » est un radical hydrocarboné cyclique non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 atomes de carbone, pouvant comporter de 1 à plusieurs insaturations, de préférence le cycloalkyle est un groupe cyclohexyle ;
- un radical « *hétérocyclique* » ou « *hétérocycloalkyle* » est un radical cyclique non aromatique mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 3 à 9 chaînons, comportant de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, de préférence l'hétérocycloalkyle est choisi parmi epoxyle, pipérazinyle, pipéridinyle, morpholinyle, dithiolane ;
- un radical « *alkyle* » est un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en particulier en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_4 ;
- un radical « *alkényle* » est un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant une ou plusieurs doubles liaisons, conjuguées ou non ;
- un radical « *alkynyle* » est un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant une ou plusieurs triples liaisons, conjuguées ou non ;
- un radical « *alkoxy* » est un radical alkyl-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 préférentiellement en C_1-C_4 ;
- un radical « *sucres* », est un radical monosaccharide, ou polysaccharide, et leurs dérivés de sucre O-protégés tels que les esters de sucres et d'acides (C_1-C_6)alkylcarboxyliques comme l'acide acétique, les sucres à groupe(s) amine et dérivés (C_1-C_4)alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose. On peut citer comme radical sucre : le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose ;
- par « *monosaccharide* », on entend un sucre mono-osidique comprenant au moins 5 atomes de carbone de formule $C_x(H_2O)_x$, avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x = 6, ils peuvent être de configuration D ou L, et d'anomère alpha ou bêta, ainsi que leurs sels et leurs solvates tels que les hydrates ;

- par « *polysaccharide* », on entend un sucre poly-osidique qui est un polymère constitué de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons O-osidiques lesdits polymères étant constitués d'unités monosaccharides (également appelées mono-osidiques) telles que définies précédemment lesdites unités monosaccharidique comprenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence 6, particulièrement les unités mono-osidiques sont reliées entre elles en 1,4 ou 1,6 en anomère α (alpha) ou β (beta), chaque unité osidique pouvant être de configuration L ou D, ainsi que ses sels et ses solvates tels que les hydrates desdits monosaccharides ; il s'agit plus particulièrement de polymères formés d'un certain nombre d'oses (ou monosaccharides) ayant pour formule générale : $-[C_x(H_2O)_y]_w-$ ou $-[(CH_2O)_x]_w-$, avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x = 6, et y un entier qui représente x - 1, et w est un entier supérieur ou égal à 2, particulièrement compris inclusivement entre 3 et 3000, plus particulièrement entre 5 et 2500, préférentiellement entre 10 et 2300, particulièrement compris inclusivement entre 15 et 1000, plus particulièrement entre 20 et 500, préférentiellement entre 25 et 200 ;
- par « sucre à groupe(s) amine », on entend que le radical sucre est substitué par un ou plusieurs groupe(s) amino NR_1R_2 i.e. au moins un des groupes hydroxy d'au moins une unité osidique du radical sucre est remplacé par un groupe NR_1R_2 , avec R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentant i) un atome d'hydrogène, ii) un groupe (C_1-C_6) alkyle, iii) un groupe aryle tel que phényle, iv) un groupe aryl (C_1-C_4) alkyle tel que benzyle, vii) $-C(Y)-(Y')_fR'_1$ avec Y et Y', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou N(R'_2), de préférence oxygène, f = 0 ou 1, de préférence 0 ; et R'_1 et R'_2 représentant i) à vi) de R_1 et R_2 définis précédemment, et en particulier R'_1 désignant un groupe (C_1-C_6) alkyle tel que méthyle. De préférence R_1 et/ou R_2 représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4) alkylcarbonyle tel que acétyle et plus préférentiellement R_1 représente un atome d'hydrogène et R_2 représente un groupe (C_1-C_4) alkylcarbonyle tel que acétyle.
- par « *sel d'acide organique ou minéral* », on entend plus particulièrement les sels d'acide organique ou minéral en particulier choisis parmi un sel dérivé i) d'acide chlorhydrique HCl, ii) d'acide bromhydrique HBr, iii) d'acide sulfurique H_2SO_4 , iv) d'acides alkylsulfoniques : $Alk-S(O)_2OH$ tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; v) d'acides arylsulfoniques : $Ar-S(O)_2OH$ tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; vi) d'acides alkoxyulfoniques : $Alk-O-S(O)OH$ tels que d'acide méthoxy-

sulfinique et d'acide éthoxysulfinique ; vii) d'acides aryloxysulfiniques tels que d'acide toluèneoxysulfinique et d'acide phénoxysulfinique ; viii) d'acide phosphorique H_3PO_4 ; ix) d'acide triflique $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ et x) d'acide tétrafluoroborique HBF_4 ; xi) d'acides organiques carboxyliques $\text{R}^\circ\text{-C(O)-OH}$ (I'z) formule (I'z) dans laquelle R° représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényle, (hétéro)aryl($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle tel que benzyle, ou ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$)alkyle ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy, radicaux amino, ou carboxy, R° désignant de préférence un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkyle éventuellement substitué par 1, 2 ou 3 groupes hydroxy, ou carboxy plus préférentiellement les acides de formule (I'z) monocarboxyliques sont choisis parmi l'acide acétique l'acide glycolique, l'acide lactique, et leurs mélanges, et plus particulièrement parmi l'acide acétique et l'acide lactique ; et les acides polycarboxyliques sont choisis parmi l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide citrique et leurs mélanges ; et xii) les acides aminés comportant plus de radicaux acides carboxyliques que de groupes amino tels que l'acide gamma-carboxyglutamique, l'acide aspartique, l'acide glutamique, en particulier l'acide gamma-carboxyglutamique ;

- un « *contre-ion anionique* » est un anion ou un groupement anionique associé à la charge cationique; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylsulfonates : $\text{Alk-S(O)}_2\text{O}^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : $\text{Ar-S(O)}_2\text{O}^-$ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : Alk-O-S(O)O^- tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : Ar-O-S(O)O^- tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxy-sulfates : $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les aryloxysulfates : $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$, xiii) le phosphate ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate.
- Les « *solvates* » représentent les hydrates ainsi que l'association avec des alcools linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_4$ linéaire ou ramifié tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- par « *chromophore* » on entend un radical issu d'un composé incolore ou coloré capable d'absorber dans le rayonnement UV et/ou visible à une longueur d'onde λ_{abs} comprise entre 250 et 800 nm ; De préférence le chromophore est coloré i.e. qu'il absorbe les longueur d'onde dans le visible i.e. de préférence entre 400 et 800 nm. De préférence les chromophores appa-

raissent colorés à l'œil; particulièrement entre 400 et 700 nm (*Ullmann's Encyclopedia*, 2005, Wiley-VcH, Verlag « Dyes, General Survey », § 2.1 Basic Principle of Color) ;

- par « *chromophore fluorescent* » on entend un chromophore qui est en outre capable de réémettre dans le domaine du visible à une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 400 et 800 nm, et supérieure à la longueur d'onde d'absorption. De préférence avec un déplacement de Stoke i.e. différence entre la longueur d'onde d'absorption maximale et la longueur d'onde d'émission est d'au moins 10 nm. De préférence chromophores fluorescents sont issus de colorants fluorescents capables d'absorber dans le visible λ_{abs} i.e. à une longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm et de réémettre dans le visible $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 400 et 800 nm. Plus préférentiellement les chromophores fluorescents sont capables d'absorber à une λ_{abs} comprise entre 420 nm et 550 nm et de réémettre dans le visible à une $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 470 et 600 nm.
- par « *chromophore d'azurant* », on entend un chromophore issu de composé d'azurant optique ou d'« *Optical brighteners, optical brightening agents (OBAs)* » ou de « *fluorescent brightening agents (FBAs)* », ou de « *fluorescent whitening agents (FWAs)* » i.e. qui absorbe dans le rayonnement UV i.e. à une longueur d'onde λ_{abs} comprise entre 250 et 350 nm de longueur d'onde et réémet ensuite cette énergie par fluorescence dans le visible à une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 400 et 600 nm, soit les longueurs d'onde entre le bleu-violet et le bleu-vert avec un maximum dans le bleu. Les chromophores d'azurant optique sont donc incolore à l'œil.
- Par « *filtre UV-A* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou absorbe) les rayons ultraviolets UV-A à une longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm. On peut distinguer les filtres UV-A courts (absorbant les rayons à une longueur d'onde comprise entre 320 et 340 nm), les filtres UV-A longs (absorbant les rayons à une longueur d'onde entre 340 et 400 nm).

Par « *filtre UV-B* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou absorbe) les rayons ultraviolets UV-B à une longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm. De plus, sauf indication contraire, les bornes délimitant l'étendue d'une plage de valeurs sont comprises dans cette plage de valeurs.

a) Le ou les copolymères PHA

- [0018] La composition C1 ou C'1 de l'invention comprend comme premier ingrédient a) un ou plusieurs copolymère(s) PHA qui contien(nen)t ou de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives d'unités (A) telles que définies

précédemment.

[0019] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition selon l'invention C1' comprend comme premier ingrédient a) un ou plusieurs copolymère(s) PHA qui contien(nen)t, ou de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités (A) et (B) telles que définies précédemment.

[0020] De préférence la composition C1 de l'invention est une composition C1', de préférence cosmétique comprenant a) :

a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxycarboxylate (PHA) qui contien(nen)t et de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités (A) et (B) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

-[-O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité (A)

-[-O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité (B)

unités polymériques (A) et (B) dans lesquelles :

- **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, non cyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou cyclique saturée ou insaturée aromatique ou non aromatique, comprenant de 5 à 28 atomes de carbones, particulièrement une chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ;

ladite chaîne hydrocarbonée étant :

- éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide -C(O)-N(R_a)₂ ou -C(S)-N(R_a)₂, g) cyano, h) iso(thio)cyanate, i) (hétéro)aryle tel que phényle ou furyl, et j) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, époxyde ou dithiolane, k) actif cosmétique ; l) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique, m) thiosulfate et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, ou (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; **R_b** et **R_c**, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₄)alkoxy particulièrement un seul substituant ; de préférence choisi parmi b)

halogène, et j) tel que epoxide ; et/ou

- éventuellement interrompue par un ou plusieurs a') hétéroatomes tels que O, S, N(R_a), et Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide avec **r** valant 1 ou 2, **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** re-présente un atome d'hydrogène, **R_b** et **R_c**, étant tels que définis précédemment ;
- **R²** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier choisi parmi (C₃-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₃-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkyle ou (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche deux atomes de carbone ; et

b) un ou plusieurs latex de polyuréthane(s) tel(s) que défini(s) précédemment et

c) éventuellement un ou plusieurs corps gras ; de préférence liquides à 25 °C et à pression atmosphérique ; et

d) éventuellement un ou plusieurs tensioactifs ; et

d) de l'eau,

de préférence la composition C1 comprend c) un ou plusieurs corps gras et d) un ou plusieurs tensioactifs et e) de l'eau.

[0021] Par « *co-polymère* » on entend que ledit polymère est issu de la polycondensation d'unités polymériques répétitives différentes entre elles, i.e. ledit polymère est issu de la polycondensation d'unités répétitives polymériques (A) avec (B) étant entendu que les unités polymériques (A) sont différentes des unités polymériques (B) ledit co-polymère pouvant être obtenu à partir d'une unique source de carbone aliphatique saturée ou insaturée éventuellement substituée et/ou interrompue de préférence non substituée non interrompue, ou à partir de plusieurs sources de carbone, en particulier dont l'une au moins est aliphatique saturée non substituée non interrompue et la ou les autres sources de carbone étant aliphatiques saturées ou insaturées éventuellement substituées notamment par un atome d'halogène tel que le brome, ou par un groupe cyano, un sel de bunte, un radical dithiolane, un carboxy etc.

[0022] Selon un mode de réalisation, le copolymère selon l'invention est issu d'une seule

source de carbone, de préférence une seule source de carbone aliphatique saturée ou insaturée éventuellement substituée et/ou interrompue, de préférence non substituée non interrompue

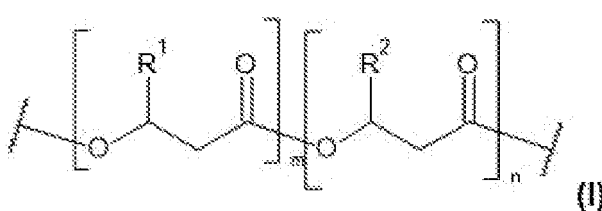
[0023] Selon un mode de réalisation, le copolymère selon l'invention est issu de plusieurs sources de carbone de préférence de 2 à 10 sources de carbone plus préférentiellement 2 à 5 sources de carbone, encore plus préférentiellement 2 sources de carbone.

[0024] Selon un mode de réalisation, le copolymère selon l'invention est issu de plusieurs sources de carbone et l'une au moins est aliphatique saturée.

[0025] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les copolymères PHA comprennent de préférence consiste(ent) en deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités (A) telles que définies précédemment les unités (B) telles que **R²** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 3 à 30 atomes de carbone ; en particulier choisi parmi (C₃-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₃-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkyle ou (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche deux atomes de carbone.

[0026] Plus particulièrement, le ou les copolymères PHA selon l'invention comprennent le motif de répétition de formule (I), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0027] [Chem. 1] :



Formule (I) dans laquelle :

- **R¹** et **R²** sont tels que défini précédemment ;
- **m** et **n** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme **n + m** est compris inclusivement entre 450 et 1400,

de préférence **m > n** lorsque **R¹** et **R²** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu – plus préférentiellement lorsque **R¹** et **R²** sont alkyle linéaire alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C₃-C₁₁ ; et

de préférence **m < n** lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou in-

térrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou interrompu, et **R²** représente un groupe alkyle.

[0028] Selon un mode de réalisation particulier le ou les copolymères PHA de la composition a) contiennent trois unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)** et **(C)**, de préférence consiste en 3 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)** et **(C)** suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs solvates tels que les hydrates :

-[-O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité **(A)**

-[-O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité **(B)**

-[-O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité **(C)**

unités polymériques **(A)**, **(B)** et **(C)** dans lesquelles :

- **R¹**, et **R²** sont tels que définis précédemment ;
- **R³** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₁-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₂-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹**, ou alors correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche au moins trois atomes de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche quatre atomes de carbone ; et

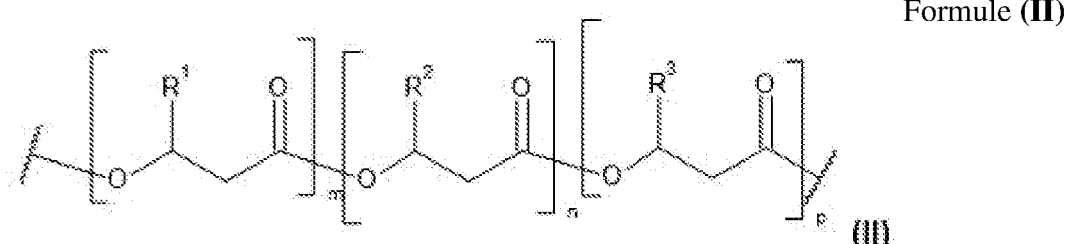
étant entendu que :

- **(A)** est différent de **(B)** et **(C)**, **(B)** est différent de **(A)** et **(C)**, et **(C)** est différent de **(A)** et **(B)** ; et
- de préférence lorsque **R¹**, **R²** et **R³** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité **(A)** est supérieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, et supérieur au pourcentage molaire en unité **(C)** – plus préférentiellement lorsque **R¹**, **R²** et **R³** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone, et **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 4 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu

ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité **(A)** est inférieur au pourcentage molaire en unité **(B)** et au pourcentage molaire en unité **(C)** notamment si R^2 représente un groupe alkyle et/ou R^3 représentent un groupe alkyle.

[0029] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule **(II)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0030] [Chem. 2] :



dans laquelle :

- R^1 , R^2 et R^3 , sont tels que défini précédemment ;
- m , n et p , sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ; et
- de préférence $m > n + p$ lorsque R^1 , R^2 et R^3 représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu - plus préférentiellement lorsque R^1 , R^2 et R^3 sont alkyle linéaire, alors R^1 est un groupe alkyle en C_5 - C_{13} ; et R^2 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 2 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C_3 - C_{11} , et R^3 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 4 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C_1 - C_9 ; et
- de préférence $m < n + p$ lorsque R^1 représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, et R^2 et R^3 représentent un groupe alkyle.

[0031] Selon un mode de réalisation particulier le ou les copolymères PHA de la composition a) contiennent quatre unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)**, **(C)**, et **(D)** de préférence consiste en 4 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)**, **(C)**, et **(D)**, suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :

- [-O-CH(R^1)-CH₂-C(O)-]- unité **(A)**
- [-O-CH(R^2)-CH₂-C(O)-]- unité **(B)**

-[O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité (C)

-[O-CH(R⁴)-CH₂-C(O)-]- unité (D)

unités polymériques (A), (B), (C) et (D) dans lesquelles :

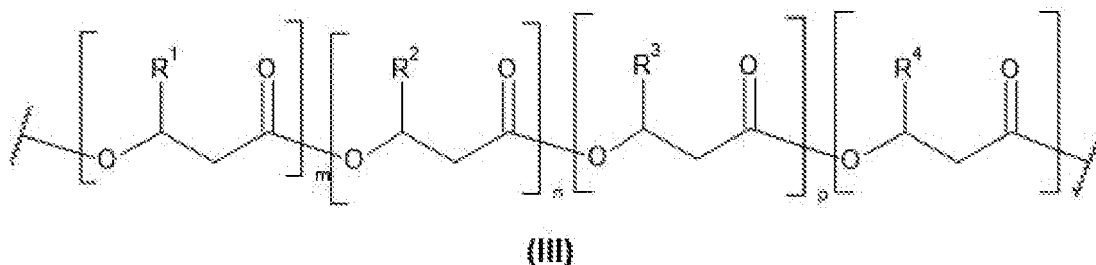
- **R¹, R² et R³** sont tels que définis précédemment ;
- **R⁴** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifié, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹; et

étant entendu que :

- (A) est différent de (B), (C) et (D), (B) est différent de (A), (C) et (D), et (C) est différent de (A), (B) et (D) ; et (D) est différent de (A), (B) et (C) ; et
- de préférence lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (A) est supérieur au pourcentage molaire en unité (B), supérieur au pourcentage molaire en unité (C), et supérieur au pourcentage molaire en unité (D) - plus préférentiellement lorsque R¹, R², R³ et R⁴ sont alkyle linéaire, alors R¹ est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et R² représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 2 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C₃-C₁₁, R³ représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 4 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C₁-C₉, et R⁴ représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 6 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (A) est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), et est inférieur au pourcentage molaire en unité (C), notamment si **R²** représente un groupe alkyle et/ou **R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** représente un groupe alkyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu.

[0032] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule **(III)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0033] [Chem. 3] :



Formule **(III)** dans laquelle :

- **R¹, R², R³, et R⁴** sont tels que défini précédemment ;
- **m, n, p, et v** sont des entiers supérieurs ou égal à 1,
- de préférence la somme $n + m + p + v$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ; et
- de préférence lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + v$ - plus préférentiellement lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone, **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 4 atomes de carbone, et **R⁴** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 6 atomes de carbone ; et
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, et **R²** et **R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** représente un groupe un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu alors $n > m + v$; plus préférentiellement $n + p > m + v$

[0034] Selon un mode de réalisation plus particulièrement le ou les copolymères PHA de la composition a) contiennent cinq unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, et **(E)** de préférence consiste en 5 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)**,

(**C**), (**D**), et (**E**) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :

-[-O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité (**A**)

-[-O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité (**B**)

-[-O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité (**C**)

-[-O-CH(R⁴)-CH₂-C(O)-]- unité (**D**)

-[-O-CH(R⁵)-CH₂-C(O)-]- unité (**E**)

unités polymériques (**A**), (**B**), (**C**), (**D**) et (**E**) dans lesquelles :

- **R**¹, **R**², **R**³ et **R**⁴ sont tels que définis précédemment ; et
- **R**⁵ représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R**¹ ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R**¹, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R**⁴ auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R**⁴ auquel on retranche au moins 2 atomes de carbone, de préférence auquel on retranche 2 atomes de carbone ;

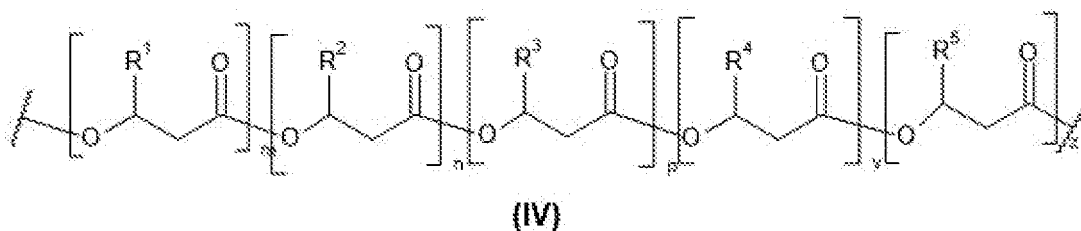
étant entendu que :

- (**A**) est différent de (**B**), (**C**), (**D**) et (**E**) ; (**B**) est différent de (**A**), (**C**), (**D**) et (**E**), et (**C**) est différent de (**A**), (**B**), (**D**) et (**E**) ; (**D**) est différent de (**A**), (**B**), (**C**) et (**E**) ; et (**E**) est différent de (**A**), (**B**), (**C**) et (**D**) ; et
- de préférence lorsque **R**¹, **R**², **R**³, **R**⁴ et **R**⁵ représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (**A**) est supérieur au pourcentage molaire en unité (**B**), supérieur au pourcentage molaire en unité (**C**), et supérieur au pourcentage molaire en unité (**D**), supérieur au pourcentage molaire en unité (**E**) - plus préférentiellement lorsque **R**¹, **R**², **R**³, **R**⁴ et **R**⁵ sont alkyle linéaire, alors **R**¹ est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R**² représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R**¹ auquel on soustrait 2 atomes de carbone, **R**³ représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R**¹ auquel on soustrait 4 atomes de carbone, **R**⁴ représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant

- au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 6 atomes de carbone, et R^5 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 8 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque R^1 représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (A) est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), et est inférieur au pourcentage molaire en unité (C), notamment si R^2 représente un groupe alkyle et/ou R^3 représente un groupe alkyle, et R^4 et R^5 représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu.

[0035] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule (IV), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0036] [Chem. 4] :



Formule (IV) dans laquelle :

- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 sont tels que définis précédemment ;
- m , n , p , v et z sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p + v + z$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ; et
- de préférence lorsque R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + v + z$;
- de préférence lorsque R^1 représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, R^2 et R^3 représentent un groupe alkyle et les groupes R^4 et R^5 représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors $n > m + v + z$; plus préférentiellement $n + p > m + v + z$.

[0037] De préférence R^1 représente une chaîne hydrocarbonée (C_5 - C_{28})alkyle, linéaire ou

ramifiée, de préférence linéaire. Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, le ou les copolymères PHA sont tels que le radical **R¹** est un groupe alkyle comprenant 5 à 14, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 7 et 10 atomes de carbone tel que n-pentyle, n-hexyle, n-octyle, ou n-nonyle.

- [0038] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée **R¹** n'est pas substituée. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée **R¹** n'est pas interrompue.
- [0039] Selon un autre mode de réalisation la chaîne hydrocarbonée du radical **R¹** de l'invention est 1) soit substituée, 2) soit interrompue, 3) soit substituée et interrompue.
- [0040] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène; de préférence **R¹** représente un groupe alkyle qui est interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S. Particulièrement le radical **R¹** lorsqu'il représente une chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est en C₇-C₂₀, plus particulièrement en C₈-C₁₈, encore plus particulièrement en C₉-C₁₆. De préférence ladite chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est linéaire.
- [0041] Selon un autre mode de réalisation de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, substituée par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi : a) à k) tels que définis précédemment. De préférence ladite chaîne hydrocarbonée est substituée par un seul atome ou groupe choisi parmi : a) à k) tels que définis précédemment.
- [0042] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino et de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, dithiolane ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, filtres UV, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que radical sucre de préférence monosaccharide tel que glucosyl, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique tel que défini précédemment m) thiosulfate et X représentant a') O,

S, N(R_a), b') carbonyle, c') ou leurs associations de a') avec b') tels que ester, amide, urée ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène.

[0043] Encore plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupe(s) choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que époxyde, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que radical sucre de préférence monosaccharide tel que glucosyl, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, et X représentant a') O, S, N(R_a) de préférence S ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène.

[0044] Selon un mode de réalisation, ladite chaîne hydrocarbonée substituée, notamment alkyle, est linéaire.

[0045] Selon un autre mode de réalisation, ladite chaîne hydrocarbonée substituée, notamment alkyle, est ramifiée. Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée du radical **R¹** de l'invention est substituée et interrompue.

[0046] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée (notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment) du radical **R¹** de l'invention est :

- substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, dithiolane ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, filtres UV, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique tel que défini précédemment et X représentant a') O, S, N(R_a), b') carbonyle, c') ou leurs associations de a') avec b') tels que ester, amide, urée ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; et
- interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente

un atome d'hydrogène; de préférence un groupe alkyle qui est interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S. Particulièrement le radical **R¹** lorsqu'il représente une chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est en C₇ - C₂₀, plus particulièrement en C₈-C₁₈, encore plus particulièrement en C₉-C₁₆.

[0047] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la chaîne hydrocarbonée (notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment) du radical **R¹** de l'invention est :

- substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que époxyde, h) (hétéro)aryle tel que phényle ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, et X représentant a') O, S, N(R_a) de préférence S ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène; et
- interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène; de préférence un groupe alkyle qui est interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S. Particulièrement le radical **R¹** lorsqu'il représente une chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est en C₇ - C₂₀, plus particulièrement en C₈-C₁₈, encore plus particulièrement en C₉-C₁₆.

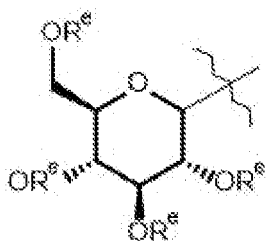
[0048] De préférence ladite chaîne hydrocarbonée substituée et interrompue, est notamment alkyle, et de préférence est linéaire.

[0049] Plus préférentiellement lorsque ladite chaîne hydrocarbonée **R¹** est substituée, elle est substituée en bout de chaîne du côté opposé de l'atome de carbone qui porte ledit radical **R¹**.

[0050] Selon un mode de réalisation de l'invention ladite chaîne hydrocarbonée **R¹** est de formule suivante $-(CH_2)_r-X-(ALK)_u-G$ avec X étant tel que défini précédemment, en particulier représentant O, S, N(R_a), de préférence S, ALK représente une chaîne (C₁-C₁₀)alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, plus particulièrement (C₁-C₈)alkylène, r représente un entier compris inclusivement entre 6 et 11, de préférence entre 7 et 10 tel que 8 ; u vaut 0 ou 1 ; et G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle, cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre, en particulier

un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl, de préférence Suc

[0051] [Chem. 4] :



avec R^e représentant un groupe $R^f-C(O)-$, avec R^f représentant un groupe (C_1-C_4) alkyle tel que méthyl. De préférence lorsque u vaut 0, G représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre tel que défini précédemment. Selon une autre variante avantageuse lorsque u vaut 1, G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle.

[0052] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente (C_3-C_{30}) alkyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tels que fluor, chlore, ou brome. Plus particulièrement (C_4-C_{20}) alkyle, encore plus particulièrement (C_5-C_{13}) alkyle, linéaire, substitué par un atome d'halogène tel que brome. De préférence l'atome d'halogène est substitué à l'extrémité dudit groupe alkyle. Plus préférentiellement R^1 représente 1-halogéno-5-yl tel que 1-bromo-5-yl.

[0053] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente un groupe (C_3-C_{30}) alkyle substitué par un ou plusieurs ou groupes choisis parmi a) cyano, plus particulièrement représente un groupe (C_3-C_{13}) alkyle, de préférence linéaire, substitué par un groupe g) cyano, tel que 1-cyano-3-propyl.

[0054] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente un groupe vii) (hétéro)aryl(C_1-C_2)alkyle, plus particulièrement aryle aryl(C_1-C_2)alkyle, de préférence phényléthyl.

[0055] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente un groupe (C_5-C_{28}) alkyle substitué par un ou plusieurs ou groupes choisis parmi c) (hétéro)cycloalkyle. Plus particulièrement R^1 représente un groupe (C_5-C_{13}) alkyle, de préférence linéaire, substitué par un groupe hétérocycloalkyle tel que époxyde ou dithiolane, de préférence époxyde.

[0056] En particulier le ou les copolymères PHA sont tels que R^2 est choisi parmi (C_1-C_{28}) alkyle, linéaire ou ramifié, et (C_2-C_{28}) alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C_3-C_{20}) alkyle ou (C_3-C_{20}) alkényle, de préférence (C_3-C_{20}) alkyle linéaire ou ramifié et plus particulièrement linéaire.

[0057]

[0058] En particulier le ou les copolymères PHA sont tels que R^2 est choisi parmi (C_1-C_{28})

)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₂-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₃-C₂₀)alkyle ou (C₃-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R¹ auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R¹ auquel on retranche deux atomes de carbone ;

[0059] Selon un mode de réalisation de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que, le radical **R²** est un groupe (C₃-C₈)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, particulièrement en (C₃-C₆)alkyle, de préférence en (C₄-C₆)alkyle tel que *n*-pentyle ou *n*-hexyle.

[0060] Selon un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, le ou les copolymères PHA comprennent un radical **R²** (C₃-C₈)alkyle ramifié, particulièrement en (C₄-C₆)alkyle, de préférence en (C₄-C₅)alkyle ramifié tel que isobutyle.

[0061] Selon un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités (**A**) ayant un radical alkyle **R¹** tel que défini précédemment, les unités (**B**) telles que définies précédemment et les unités (**C**) ayant un radical (C₆-C₂₀)alkényle linéaire ou ramifié, particulièrement (C₇-C₁₄)alkényle, plus particulièrement (C₈-C₁₀)alkényle, de préférence linéaire et comprenant une seule insaturation en bout de chaîne, en particulier $-\text{[CR}^4(\text{R}^5)\text{]}_q\text{-C}(\text{R}^6)=\text{C}(\text{R}^7)\text{-R}^8$ avec R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence un atome d'hydrogène et *q* représente un entier compris inclusivement entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10, plus préférentiellement entre 4 et 8 tel que 6, tel que $-\text{[CH}_2\text{]}_q\text{-CH=CH}_2$ et *q* représente un entier compris inclusivement entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5.

[0062] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, le ou les copolymères PHA comprennent des unités (**A**) ayant un radical alkyle **R¹** comprenant entre 8 et 16 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi hydroxy, (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, carboxy, et R-X- tel que défini précédemment, de préférence R-S- avec R représentant un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle, hétérocycloalkyle tel que sucre pus préférentiellement monosaccharide tel que glucose, aryl(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué tel que (C₁-C₄)(alkyl)benzyle ou phényléthyle, ou hétéroaryl(C₁-C₄)alkyle tel que furylméthyle,

[0063] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention, le ou les copolymères comprennent des unités (**B**) ayant un radical **R²** (C₁-C₈)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, particulièrement en (C₂-C₆)alkyle, de préférence en (C₄-C₅)alkyle tel que pentyle.

[0064] Selon un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, le ou les co-

polymères PHA comprennent des unités **(A)** ayant un radical alkyle **R¹** tel que défini précédemment, des unités **(B)** telles que définies précédemment et **(C)** ayant un radical (C₆-C₂₀)alkényle linéaire ou ramifié, particulièrement (C₇-C₁₄)alkényle, plus particulièrement (C₈-C₁₀)alkényle, de préférence linéaire et comprenant une seule insaturation en bout de chaîne tel que $-\text{[CH}_2\text{]}_p\text{-CH=CH}_2$ et p représente un entier compris inclusivement entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5.

- [0065] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention dans le ou les copolymères PHA, l'unité **(A)** comprend une chaîne hydrocarbonée telle que définie précédemment, en particulier ii), ladite unité **(A)** étant présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,1 à 99 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 0,5 et 50 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 et 40 %, encore mieux un pourcentage molaire allant de 2 et 30 %, un pourcentage molaire allant de 5 et 20 %.
- [0066] Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention dans le ou les copolymères PHA, l'unité **(A)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 99 %.
- [0067] Selon un mode de réalisation, lorsque **R¹** représente un groupe (C₃-C₃₀)alkyle, l'unité **(A)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5% à 99%, plus préférentiellement de 50% à 99%, plus particulièrement de 60 à 99% et encore plus préférentiellement de 70 à 99%. Selon ce mode de réalisation, l'unité **(B)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 2 à 40 % ; et l'unité **(C)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 20 % par rapport à l'ensemble des unités **(A)**, **(B)** et **(C)**.
- [0068] Selon un autre mode de réalisation lorsque **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ladite chaîne hydrocarbonée étant substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que définis précédemment, l'unité **(A)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5 % à 99 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 % et 50 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 5 % et 40 %, encore mieux un pourcentage molaire allant de 10 % et 30 % ; l'unité **(B)** est présente en un pourcentage molaire allant de 1% à 99,5%, de préférence de 1 à 90%, plus préférentiellement de 2 à 70%, tout particulièrement de 2 % à 40 % ; et l'unité **(C)** est présente en un pourcentage molaire allant

de 0,5 % à 20 % par rapport à l'ensemble des unités (A), (B) et (C). Avantageusement, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent de 2 % à 10 % en mole d'unité (B) ; et de 0,5 % à 7 % en mole d'unité (C), plus avantageusement le copolymère comprend de 5 % à 35 % en mole d'unité (B) ; et de 0,5 % à 7 % en mole d'unité (C).

[0069]

[0070] Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention le ou les copolymères PHA, sont tels que dans le ou les copolymères PHA a) :

- l'unité (A) comprend une chaîne hydrocarbonée substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') telle que définie précédemment, ladite unité (A) étant présente en un pourcentage molaire allant de 0,1 à 99 %, préférentiellement un pourcentage molaire allant de 0,5 et 50 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 et 40 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 2 et 30 %, mieux un pourcentage molaire allant de 5 et 20 % ; encore mieux un pourcentage molaire allant de 10 et 30 % en mole d'unité (A) ; et
- l'unité (B) est présente en un pourcentage molaire allant de 1 à 40 % ; préférentiellement un pourcentage molaire de 2 à 10 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire de 5 à 35 % en mole d'unité (B) ; et/ou
- l'unité (C) est présente en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 20 %, préférentiellement un pourcentage molaire de 1 à 7 %, plus préférentiellement de 0,5 à 7 % en mole d'unité (C).

[0071] De préférence lorsque R^1 de l'unité (A) est une chaîne hydrocarbonée saturée non substituée non interrompue ladite unité (A) est présente en un pourcentage molaire supérieur à 30 %, plus particulièrement supérieur à 50 %, plus préférentiellement supérieur à 60 % de préférence compris entre 60 et 90 %.

[0072] Les valeurs des pourcentages molaires des unités (A), (B) et (C) du ou des copolymères de PHA, sont calculés par rapport au nombre total de mole de (A) + (B) si le ou les copolymères ne comprennent pas d'unité supplémentaire (C), sinon si le ou les copolymères de l'invention contiennent 3 unités différentes (A), (B) et (C) alors le pourcentage molaire est calculé par rapport au nombre total de mole (A) + (B) + (C) ; sinon si le ou les copolymères de l'invention contiennent 4 unités différentes (A), (B), (C) et (D) alors le pourcentage molaire est calculé par rapport au nombre total de mole (A) + (B) + (C) + (D) ; sinon si le ou les copolymères de l'invention contiennent 5 unités différentes (A), (B), (C), (D) et (E) alors le pourcentage molaire est calculé par rapport au nombre total de mole (A) + (B) + (C) + (D) + (E).

[0073] Selon une forme de l'invention, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités répétitrices (A) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géo-

métriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

	R ¹
A1	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -COOH
A2	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -H
A3	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -OH
A4	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -NH ₂
A5	-ALK ₁ -S-Cycl'
A6	-ALK ₁ -S-CH ₂ -Fur
A7	-ALK ₁ -S-Suc
A8	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -Ar
A9	-ALK ₁ -Hal
A10	-ALK ₁ -CN
A11	-ALK ₁ -CH=CRrRw
A12	-ALK ₂ -H

ALK₁ représente un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié, plus préférentiellement linéaire ;

ALK₂ représentent un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié ;

Rr et Rw désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle (C₁-C₄ tel que méthyle , de préférence Rr et Rw sont identiques ;

Hal représente un atome d'halogène tel que brome ;

Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényl ;

Cycl' : représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle ou hétérocycloalkyle tel que dithiolane ou époxyde de préférence époxyde ;

Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;

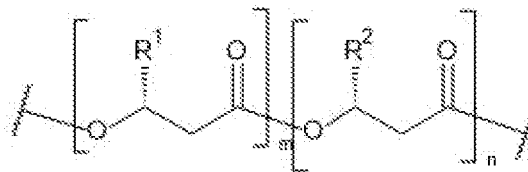
Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl en particulier acétyl.

Particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹ est de configuration (R).

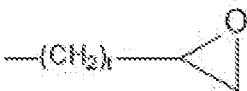
[0074] Selon une forme de l'invention, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités répétitives (**B**) de formule (A12), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates, étant entendu que (**B**) est différente de (**A**).

[0075] Préférentiellement le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités répétitrices suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0076] [Chem. 5] :



Composés	R ¹	R ²
(1)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(2)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(3)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₈ -OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(4)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -NH ₂	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(5)	-(CH ₂) ₈ -S-Cycl	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(6)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Fur	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(7)	-(CH ₂) ₈ -S-Suc	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(8)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -Ar	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(9)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Ar'	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(10)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(11)	-(CH ₂) ₅ -Hal	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(12)	-(CH ₂) ₃ -CN	-(CH ₂) ₅ -CH ₃

(13)		$-(CH_2)_5-CH_3$	m et n
(14)	$-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_5-CH_3$	
(15)	$-(CH_2)_4-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	
(16)	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-(CH_2)_3-CH_3$	
(17)	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_4-CH_3$	
(18)	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_6-CH_3$	
(19)	$-(CH_2)_3-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$	
(20)	$-(CH_2)_8-CH=CH_2$	$-(CH_2)_5-CH_3$	
(21)	$-(CH_2)_2-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$	

sont tels que définis précédemment, Hal représente un atome d'halogène tel que brome et t représente un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 3 et 8 tel que 6.

Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényl ;

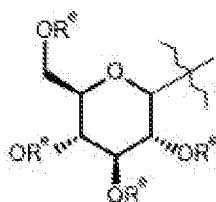
Ar' : représente un groupe (C₁-C₄)alkyl(hétéro)aryle tel que t-Butylphényl, de préférence 4-*t*-butylphényl ;

Cycl : représente un groupe cyclohexyle ;

Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;

Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl, de préférence Suc représente :

[Chem. 6] :



avec R^e représentant un groupe R^f-C(O)-, avec R^f représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyl.

Particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹, et R² est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R).

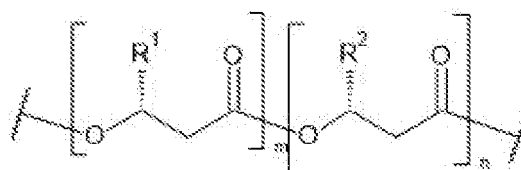
[0077] Plus particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹,

R^2 et R^3 est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R). Plus particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , et R^4 est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R).

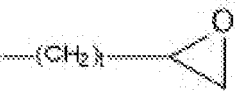
[0078] Plus particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , et R^5 est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R).

[0079] Plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont de formule suivante, ainsi que leurs isomères optiques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

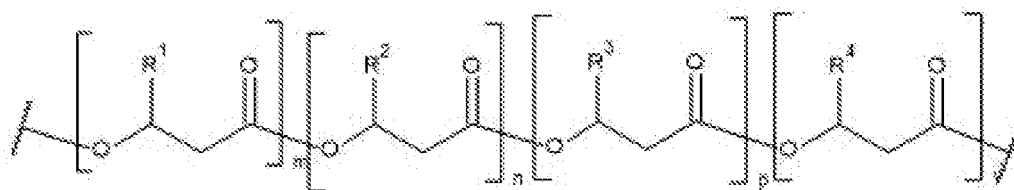
[0080] [Chem. 7] :



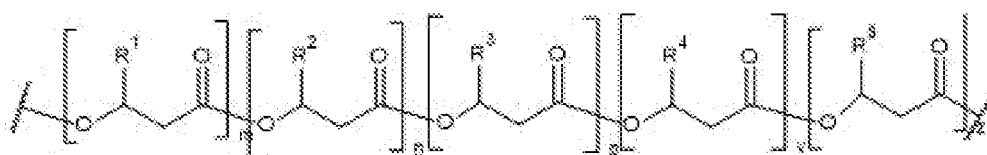
Composés	R^1	R^2
(1')	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(2')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(3')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_8-OH$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(4')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-NH_2$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(5')	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(6')	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_4-CH_3$

(7')	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(8')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(9')	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(10')	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(11')	$-(CH_2)_8-Hal$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(12')	$-(CH_2)_8-CN$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(13')		$-(CH_2)_8-CH_3$
(14')	$-(CH_2)_8-Ar$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(15')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(16')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(17')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(18')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(19')	$-(CH_2)_8-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(20')	$-(CH_2)_8-CH=CH_2$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(21')	$-(CH_2)_8-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(22')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(23')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(24')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$

M, n, Hal, t, Ar, Ar', Cycl, Fur, et Suc sont tels que définis précédemment pour les composés (1) à (14).

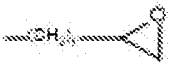
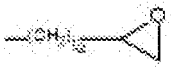
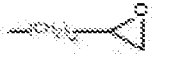


Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(25)	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
(26)	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-CH ₃
(27)	-(CH ₂) ₈ -CN	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-CN
(28)	-(CH ₂) ₈ -Ar	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-Ar



Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(29)	-(CH ₂) ₈ -CH=CH ₂	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₈ -CH=CH ₂
(30)	-(CH ₂) ₈ -CH=CH ₂	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₈ -CH=CH ₂
(31)	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-CH ₃
(32)	-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	- (CH ₂) ₈ - CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃

(33)	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$
(34)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_7-CH_3$
(35)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_8-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_8-OH$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_8-OH$
(36)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-NH_2$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-NH_2$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_2-NH_2$
(37)	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_4-S-Cycl$
(38)	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_4-S-CH_2-Fur$
(39)	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_4-S-Suc$
(40)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_2-Ar$
(41)	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_4-S-CH_2-Ar'$
(42)	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_4-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$

(43)	$-(CH_2)_n-Hal$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-Hal$	$-(CH_2)_n-Hal$
(44)		$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$		

[0081] De préférence le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15), (16) et (17) notamment (16).

[0082] Plus particulièrement le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15'), (16') et (17') notamment (16').

[0083] De préférence le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (25), (26), (31) et (32) notamment (26).

[0084] Le ou les copolymères PHA de l'invention ont de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 50 000 à 150 000.

[0085] Le poids moléculaire peut être notamment mesuré par chromatographie d'exclusion stérique. Une méthode est décrite ci-après dans les exemples.

[0086] Le ou les copolymères PHA sont particulièrement présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 65 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 à 60 % en poids.

Mode de préparation du ou des copolymères PHA :

[0087] Les méthodes de préparation du ou des copolymères PHA de l'invention sont connues par l'homme du métier. On peut notamment citer l'utilisation de souches microbiennes productrices de PHA « *fonctionnalisable* ».

[0088] Par « *fonctionnalisable* » on entend que le ou les copolymères de PHA comprend une chaîne hydrocarbonée comprenant un ou plusieurs atomes ou groupes susceptibles de réagir chimiquement avec un autre réactif – également appelé « *atomes réactifs ou groupes réactifs* » - pour conduire à une liaison covalente Σ avec ledit réactif. Le réactif est par exemple un composé comprenant au moins un groupe nucléophile et ladite chaîne hydrocarbonée fonctionnalisée comprend au moins un atome ou groupe électrophile ou nucléofuge, le ou les groupes nucléophiles réagissant avec le ou les groupes électrophiles pour greffer de façon covalente Σ le réactif. Le réactif nucléophile peut également réagir avec une ou plusieurs insaturations du ou des groupes alkylényle pour également conduire à un greffage par liaison covalente de la chaîne hydrocarbonée fonctionnalisée par ledit réactif. La réaction d'addition peut également être radicalaire, une addition de type Markovnikov ou anti-Markovnikov, une substitution nucléophile ou électrophile. Les réactions d'addition ou de condensation peuvent se faire par voie radicalaire ou non, à l'aide de catalyseurs ou non, d'enzymes

ou non, de chaleur de préférence à une température inférieure ou égale à 100°C ou sans apport de chaleur, sous pression supérieure à 1 atm ou non, sous atmosphère inerte ou non, ou sous oxygène ou non.

- [0089] Par « *nucléophile* » on entend tout atome ou groupe électrodonneur par effet inductif +I et/ou mésomère +M. Comme groupe électrodonneur on peut citer les groupes hydroxy, thiol, amino.
- [0090] Par « *électrophile* » on entend tout atome ou groupe qui est électroattracteur par effet inductif –I et/ou par effet mésomère –M. Comme électroattracteur on peut citer.
- [0091] Les microorganismes produisant des PHA de l'invention notamment à chaîne hydrocarbonée peuvent être naturellement produits par le règne Bactérien tel que Cyano-bactérie de l'ordre des Nostocales (ex : *Nostoc muscorum*, *Synechocystis* et *Synechococcus*) mais principalement chez les Protéobacteria, par exemple dans la classe des :
- *beta-Protéobactéria*, de l'ordre *Burkholderiales* (*Cupriavidus negator* synonyme *Rashtoniaeutropha*)
 - *alpha- Proteobacteria*, de l'ordre *Rhodobacterales* (*Rhodobacter capsulatus* marine et photosynthétique)
 - *gamma-Proteobacteria*, de l'ordre *Pseudomonas* de la famille *Moraxellaceae* (*Acinetobacter Junii*)
- [0092] Parmi les microorganismes du règne Bactérien, les genres *Azotobacter*, *Hydrogenomonas*, ou *Chromatium* sont les plus représentatifs des organismes producteurs de PHA.
- [0093] Les organismes produisant naturellement des PHA à chaîne hydrocarbonée notamment en C₃-C₅ sont notamment les *Proteobacteria*, tel que *gamma-Proteobacteria*, et plus particulièrement de l'ordre des *Pseudomonales* de la famille *Pseudomonas* tels que *Pseudomonas resinovorans*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas citronellolis*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas chlororaphis* et de préférence *Pseudomonas putida* GPO1 et *Pseudomonas putida* KT2440, de préférence *Pseudomonas putida* et en particulier *Pseudomonas putida* GPO1 et *Pseudomonas putida* KT2440.
- [0094] Certains organismes peuvent également produire naturellement des PHA sans appartenir à l'ordre des *Pseudomonales* tels que *Comamonastestosteroni* qui appartient à la classe des *beta-Protéobactéria* de l'ordre *Burkholderiales* de la famille des *Comamonadaceae*.
- [0095] Le microorganisme produisant des PHA selon l'invention peut également être une souche recombinante si une voie métabolique de la 3-oxidation PHA synthase est présente. La voie métabolique de la 3-oxidation PHA synthase est principalement représentée par quatre classes d'enzymes EC : 2.3.1 B2 ; EC : 2.3.1 B3 EC : 2.3.1 B4 et

EC : 2.3.1 B5.

- [0096] La souche recombinante peut être du règne *Bacteria* comme par exemple *Escherichia coli*, ou du règne *Plantae* comme par exemple *Chlorella pyrenoidosa* (*International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 552-562 « Influence of nitrogen on growth, biomass composition, production, and properties of polyhydroxyalkanoates (PHAs) by microalgae ») ou du règne *Fungi* ex *Saccharomyces cerevisiae* ou *Yarrowia lipolytica* : *Applied Microbiology and Biotechnology* 91, 1327–1340 (2011) « Engineering polyhydroxyalkanoate content and monomer composition in the oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica* by modifying the β -oxidation multifunctional protein »).
- [0097] On peut également utiliser des microorganismes génétiquement modifiés, ce qui peut permettre par exemple l'augmentation de production de PHA, et/ou d'augmenter la capacité de consommation en oxygène, et/ou de décroître l'autolyse et/ou de modifier le ratio des monomères.
- [0098] Il est connu que pour les PHA, une grande partie du coût total de production est accordé au milieu de culture et principalement au substrat / source de carbone. Ainsi on peut faire appel à des microorganismes génétiquement modifiés utilisant moins de nutriment (source de carbone) pour leur croissance par exemple photo-autotrophes par nature, i.e. utilisant la lumière et le CO₂ comme source principale d'énergie.
- [0099] Le copolymère peut être obtenu de façon connue par biosynthèse, par exemple avec les microorganismes appartenant au genre *Pseudomonas*, tels que *Pseudomonas resinovorans*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas citronellolis*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas chloraphis* et de préférence *Pseudomonas putida* ; et avec une source de carbone qui peut être un acide carboxylique en en C₂-C₂₀, de préférence en C₆-C₁₈, tel que l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide dodécanoïque ; un acide alcénoïque tel que l'acide undécylénique, un saccharide tel que fructose, maltose, lactose, xylose, arabinose, etc.) ; un *n*-alcane tel que hexane, octane, dodecane ; un *n*-alcool tel que méthanol, éthanol, octanol, glycérol ; le méthane, le dioxyde de carbone.
- [0100] La biosynthèse peut éventuellement être effectuée en présence d'un inhibiteur de la voie de β -oxydation tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide propionique, l'acide cinnamique, l'acide salicylique, l'acide penténoïque, l'acide 2-butynoïque, l'acide 2-octynoïque, l'acide phénylpropionique, et de préférence l'acide acrylique.
- [0101] Selon un mode de réalisation le procédé de préparation des PHA de l'invention, met en œuvre des cellules microbiennes produisant des PHA par micro-organismes génétiquement modifiés (GMO). La modification génétique peut augmenter la production de PHA, augmenter la capacité d'absorption d'oxygène, augmenter la résistance à la

toxicité des solvants, diminuer l'autolyse, modifier le rapport des co-monomères PHA, et/ou toute combinaison de ceux-ci. Dans certains de ces modes de réalisation, la modification du rapport des co-monomères d'unité (A) augmente la quantité de monomère prédominant vs (B) du PHA de l'invention obtenu. Dans une autre mode de réalisation, les cellules microbiennes productrices de PHA se reproduisent naturellement.

- [0102] A titre d'exemple de souche microbienne productrice génétiquement modifiés de PHA fonctionnalisable ou comprenant un groupe réactif, on peut citer *Pseudomonas entomophila* LAC23 (*Biomacromolecules*. 2014 Jun 9;15(6):2310-9. doi: 10.1021/bm500669s)
- [0103] Il est également possible d'utiliser des microorganismes génétiquement modifiés produisant des copolymères phénylvalérique co 3-Hydroxydodécanoïque (*Sci China Life Sci*, Shen R, et al., 57 No.1, (2014) avec une souche telle que *Pseudomonas entomophila* LAC23.
- [0104] On peut également utiliser, pour la biosynthèse, des nutriments tels que des sels hydrosolubles à base d'azote, de phosphore, de soufre, de magnésium, de sodium, de potassium, de fer.
- [0105] On peut utiliser les conditions appropriées connues de température, pH, d'oxygène dissous (OD) pour la culture des microorganismes.
- [0106] Les microorganismes peuvent être cultivés selon toute méthode connue de culture, tels que dans un bioréacteur en mode continu, discontinu, en mode alimenté ou non alimenté.
- [0107] La biosynthèse des polymères utilisés selon l'invention est notamment décrite dans l'article « Biosynthesis and Properties of Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates with Enriched Content of the Dominant Monomer », Xun Juan and al ; *Biomacromolecules* 2012, 13, 2926–2932 et dans la demande WO 2011/069244.
- [0108] Les souches microbiennes productrices de PHA fonctionnalisable ou comprenant un groupe réactif tels que définis précédemment, sont par exemple du genre *Pseudomonas* tel que *P. cichorii* YN2 , *P. citronellolis*, *P. jessenii*, et plus généralement par les espèces de *Pseudomonas putida* telles que *Pseudomonas putida GPol* (synonyme de *Pseudomonas oleovorans*), *P. putida* KT2442, *P. putida* KT2440, *P. putida* KCTC 2407, *P. putida* BM01 et en particulier *P. putida* KT2440.
- [0109] *La ou les sources de carbone :*
- [0110] Un moyen pour accéder aux PHA de l'invention, est d'introduire un ou plusieurs composés organiques dans le milieu de culture, ce ou ces composés organiques représentent une ou plusieurs sources de carbone choisis de préférence parmi les alcanes, les alcènes, les alcools, les acides carboxyliques et leur mélange.
- [0111] Dans un mode de réalisation, le ou les composés organiques seront de préférence choisis parmi les alcools, acides carboxyliques et leur mélange.

[0112] La ou les sources de carbone peuvent être classées en 2 catégories :

1. *Source de carbone par un ou plusieurs composés organiques introduit dans le milieu :*

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés organiques sont choisis parmi les alcools, en particulier les (C₅-C₂₀)alcanols, et/ou acides carboxyliques, en particulier les acides (C₅-C₂₀)alcanoïques éventuellement substitués et/ou interrompus, notamment les acides (C₅-C₂₀)alcanoïques tels que les acides (C₇-C₁₁)alcanoïques comme l'acide nonanoïque ou acide pélargonique et/ou les acides (C₅-C₂₀)alcénoïques, notamment les acides (C₅-C₂₀)alcénoïques tels que les acides (C₇-C₁₁)alcénoïques comme l'acide undécylénique, et leurs mélanges.

[0113] La ou les sources de carbone peuvent être classées en 3 groupes selon leur destination:

- groupe A, le composé organique peut aider à la croissance de la souche productrice et aide à la production de PHA structurellement lié au composé organique.
- groupe B, le composé organique peut aider à la croissance de la souche mais ne participe pas à la production de PHA structurellement lié au composé organique.
- groupe C : le composé organique ne participe pas à la croissance de la souche.

[0114] De tels procédés microbiologiques sont connus par l'homme du métier notamment dans la littérature scientifique. On peut citer : *International Journal of Biological Macromolecules* 28, 23–29 (2000) ; *The Journal of Microbiology*, 45, No. 2, 87-97, (2007).

[0115] Selon une variante l'intégration du substrat qui est structurellement lié à ou aux atomes réactifs ou au(x) groupe(s) réactif(s) du ou des PHA de l'invention est introduit directement dans le milieu comme source de carbone unique dans un milieu approprié pour la croissance microbienne. (Exemple : groupe A pour *P.putida* GPo1 : acide alcénoïque notamment terminaux).

[0116] Selon une autre variante l'intégration du substrat qui est structurellement lié à ou aux atomes réactifs notamment halogène ou au(x) groupe(s) réactif(s) du ou des PHA de l'invention est introduit dans le milieu comme source de carbone avec une seconde source de carbone en co-substrat qui est également structurellement lié au PHA dans un milieu approprié pour la croissance microbienne. (Exemple : groupe B pour *P.putida* GPo1 : acides halogénoalcanoïque de préférence terminaux tels que les acides Bromo-alcanoïque terminaux).

[0117] Selon encore une autre variante l'intégration du substrat qui est structurellement lié à ou aux atomes réactifs notamment halogène ou au(x) groupe(s) réactif(s) du ou des PHA de l'invention peut être introduit directement dans le milieu comme source de

carbone avec une seconde source de carbone en co-substrat qui est également structurellement lié au(x) PHA et une troisième source de carbone en co-substrat qui n'est pas structurellement liée au(x) PHA dans un milieu approprié pour la croissance microbienne. (Exemple : groupe C glucose ou le saccharose).

- [0118] Dans un mode de réalisation, l'inhibiteur de la voie de bêta oxydation est l'acide acrylique, l'acide 2-butynoïque, l'acide 2-octynoïque, l'acide phénylpropionique, l'acide propionique, l'acide trans-cinnamique, l'acide salicylique, l'acide méthacrylique, l'acide 4-penténoïque ou l'acide 3-mercaptopropionique de préférence l'acide acrylique.
- [0119] Dans un mode de réalisation du premier aspect, l'acide gras fonctionnalisé est un acide hexanoïque fonctionnalisé, l'acide heptanoïque fonctionnalisé, l'acide octanoïque fonctionnalisé, l'acide nonanoïque fonctionnalisé, l'acide décanoïque fonctionnalisé, l'acide undécanoïque fonctionnalisé, l'acide dodécanoïque fonctionnalisé ou l'acide tétradécanoïque fonctionnalisé.
- [0120] La fonctionnalisation peut être introduite par un composé organique choisi parmi les précurseurs de la catégorie d'alcool et/ou d'acide carboxylique notamment :
- pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl ramifié ou branché : voir par ex. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, No.9, 3245-325 (1994) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant un motif terminal en cyclohexyl : voir par ex. doi.org/10.1016/S0141-8130(01)00144-1 ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl insaturé de préférence terminal voir par ex. doi.org/10.1021/bm8005616) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant un halogène de préférence en terminaison de la chaîne hydrocarbonée (doi.org/10.1021/ma00033a002) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe (hétéro)aromatique alkyle par exemple phényl, benzoyl, phénoxy, voir par ex. *J.Microbiol. Biotechnol*, 11, 3,435-442 (2001) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant un hétéroatome notamment en terminaison de chaîne hydrocarbonée, voir par ex. DOI 10.1007/s00253-011-3099-4 ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant une fonction cyano notamment en terminaison de chaîne hydrocarbonée, voir par ex. .org/10.1111/j.1574-6968.1992.tb05839.x ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant une fonction époxy notamment en terminaison de chaîne hydrocarbonée, voir par ex. doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00024-2 ;

La revue *International Microbiology* 16:1-15 (2013) doi:10.2436/20.1501.01.175) mentionne également la majorité des PHA natifs fonctionnalisés.

[0121] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'acide gras du groupe A est choisi parmi l'acide 11-undécénoïque, l'acide 10-époxyundécénoïque, l'acide 5-phényl valérique, le citronellol, et l'acide 5-cyanopentanoïque.

[0122] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'acide gras du groupe A est choisi parmi les acides halogénooctanoïques tels que l'acide 8-bromo-octanoïque.

[0123] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la source de carbone du groupe C est un monosaccharide, de préférence le glucose.

1. *Source de carbone en présence d'inhibiteur d'oxydation introduit dans le milieu :*

[0124] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation des souches microbiennes productrices de PHA, dans un milieu approprié pour la croissance microbienne, ledit milieu comprenant : un substrat qui est structurellement lié au(x) PHA; au moins une source de carbone qui n'est pas structurellement liée au(x) PHA; et au moins un inhibiteur de la voie d'oxydation notamment de *béta* oxydation. Cela permet la croissance des cellules microbiennes de se produire dans ledit milieu, les cellules microbiennes synthétisent le ou les polymères PHA de l'invention; de préférence copolymère ayant particulièrement plus de 95 % de motif identique, qui a un rapport co-monomères d'unité (A) et d'unité (B) qui diffère de celui obtenu en l'absence de l'inhibiteur de la voie de *béta* oxydation.

[0125] Le schéma ci-dessous illustre à titre d'exemple la fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée insaturée selon le schéma 1 suivant :

[0126] [Chem. 8] :

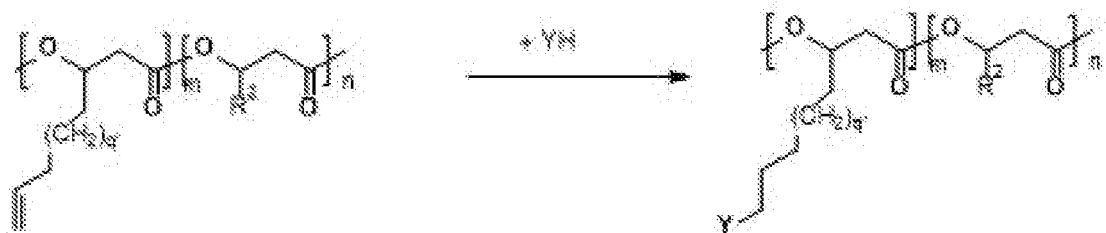


Schéma 1 dans lequel :

- **R²**, **m**, et **n** sont tels que définis précédemment ;
- **Y** représente un groupe choisi parmi Hal tel que chlore ou brome, hydroxy, thiol, (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que

phényle ; δ) actif cosmétique tel que défini précédemment ; ϵ) (C_1 - C_{20})alkyle, (C_2 - C_{20})alkényle, (C_2 - C_{20})alkynyle ; et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c) ou e) (C_1 - C_{20})alkyle, linéaire ou ramifié, avec R_a , R_b et R_c tels que définis précédemment;

- q' représente un entier compris inclusivement entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10, plus préférentiellement entre 4 et 8 tel que 6, mieux entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5.

[0127] D'autres réactions peuvent être réalisées à partir d'insaturations double ou triple telle que les additions de Michael, de Diels-Alder, les additions radicalires, les réactions d'hydrogénation catalytique (notamment au Pd, Ni) ou non, les réactions d'halogénéation notamment au brome, d'hydratation, d'oxydation ménagée ou non, et les réactions sur des électrophiles tel que schématisé ci-dessous :

[0128] Selon un mode particulier de l'invention les copolymères PHA comprennent

- une chaîne hydrocarbonée R^1 linéaire ou ramifiée saturée, substituée et/ou interrompue par des atomes ou groupes tels que définis précédemment pour R^1 , comprenant au total entre 5 et 30 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone plus particulièrement entre 7 et 11 carbone et
- une chaîne hydrocarbonée R^2 représentant un radical (C_3 - C_{20})alkényle linéaire ou ramifié, particulièrement (C_5 - C_{14})alkényle, plus particulièrement (C_7 - C_{10})alkényle, de préférence linéaire et comprenant une seule insaturation en bout de chaîne, en particulier $-[CR^4(R^5)]_q-C(R^6)=C(R^7)-R^8$ avec R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4)alkyle tel que méthyle, de préférence un atome d'hydrogène et q représente un entier compris inclusivement entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10, plus préférentiellement entre 4 et 8 tel que 6, tel que $-[CH_2]_q-CH=CH_2$ et q représente un entier compris inclusivement entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5 ,

ladite chaîne R^2 comprenant entre 1 et 99 %, préférentiellement entre 2 à 50% et encore plus préférentiellement entre 3 et 40% d'insaturations, et encore plus particulièrement entre 3 et 30 % d'insaturation, mieux entre 5 et 20% d'insaturations. Selon ce mode particulier de l'invention dans lequel les copolymères PHA comprennent des insaturations, ces insaturations peuvent être modifiés chimiquement :

A) par des réactions d'addition, telles que des additions radicalaires, additions de Michael, additions électrophiles, réaction de Diels-Alder, d'halogénéation, d'hydratation, d'hydrogénation, et de préférence d'hydrothiolation avec des particules, des composés chimiques ou des polymères.

[0129] Particulièrement, les réactions d'hydrothiolation peuvent être réalisées en présence d'amorceur thermique, d'amorceur d'oxydo-réduction (redox) ou d'amorceur photo-

chimique et d'un composé organique portant un groupe sulfhydryle, notamment choisi parmi :

- Les alcanethiols linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques comportant 1 à 14 atomes de carbone, tel que méthane-, éthane-, propane-, pentane-, cyclopentane-, hexane-, cyclohexane-, heptane-, octane, phénylethane-, 4-tert-butylphénylmethane-, 2-furanmethane-thiol, de préférence hexane-, cyclohexane-, heptane-, octane, phénylethane-, 4-tert-butylphénylmethane-, 2-furanmethane-thiol ;
- Les organosiloxanes portant une fonction thiol, tels que le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, le (3-Mercaptopropyl)methyldiméthoxysilane, le 2-(Triéthoxysilyl)ethanethiol, le mercaptopropyl-isobutyl-POSS ;
- Les Huiles silicones thiolées notamment celle décrites dans le document DOI : 10.1016/j.actbio.2015.01.020) ;
- Les oligomères ou polymères thiolés portant une fonction réactive, tel qu'une amine, un alcool, un acide, un halogène, un thiol, un époxyde, un nitrile, un isocyanate, un hétéroatome, de préférence la cysteine, la cystéamine, la N-acetylcysteamine, 2-Mercaptoethanol, 1-Mercapto-2-propanol, 8-Mercapto-1-octanol, l'acide thiolactique, l'acide thioglycolique, l'acide mercapto-3-propionique, l'acide 11-mercaptoundecanoïque, le polyéthylène glycol dithiol, le 3-Mercaptopropionitrile, le 1,3-Propanedithiol, le 4-Cyano-1-butanethiol, le 3-Chloro-1-propanethiol, le 1-Thio-β-D-glucose tetraacetate ; et
- Les thiols pouvant être obtenus à partir de la réduction de disulfide, tel que le phenyldisulfide, le furfuryl disulfide.

[0130] A titre d'amorceur on peut citer par exemple : peroxy-2-ethylhexanoate de tert-butyle, perpivalate de cumine, peroxyaurate de tert-butyle, peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauroyle, peroxyde d'octanoyle, peroxyde de di-tert-butyl, peroxyde de tert-butylcumyle, peroxyde de dicumyl, 2,2'-azobis isobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, 1,4-bis(tert-butylperoxycarbonyl)cyclohexane, 2,2-bis(tert-butylperoxy)octane, 4,4-bis(tert-butylperoxy)valérate de n-butyl, 2,2-bis(tert-butylperoxy)butane, 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, 2,5-diméthyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, diperoxy isophthalate de di-tert-butyle, 2,2-bis(4,4-di-tert-butylperoxycyclohexyl)propane, peroxy-α-méthylsuccinate de di-

tert-butyle, peroxydiméthylglutarate de di-tert-butyle, peroxyhexahydroterephthalate de di-tert-butyle, peroxyazelate de di-tert-butyle, 2,5-diméthyl-2,5-di(tertbutylperoxy)hexane, diethylene glycol bis(tert-butylperoxycarbonate), peroxytriméthyladipate de di-tert-butyle, tris(tertbutylperoxy) triazine, vinyltris(tert-butylperoxy)silane phénothiazine, tétracène, pérylène, anthracène, diphényl-9-10-anthracène, thioxanthone, benzophénone, acétophénone, xanthone, fluorénone, anthraquinone, 9, 10-diméthylantracène, 2-éthyl-9, 10-diméthylxanthracène, 2, 6-diméthyl- naphtalène, 2, 5-diphényl-1-34-oxadiazole, xanthopinacol, 1, 2-benzanthracène, 9- nitro-anthracène. Chacun de ces amorceurs peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres.

- [0131] Les réactions chimiques mentionnées précédemment sont connues par l'homme du métier. On peut notamment citer les documents suivants : Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec du polyéthylène glycol dithiol : 10.1021/acs.biomac.9b00479 ; *Biomacromolecules*, 19, 3536– 3548 (2018) ; Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec de mercaptohexanol : 10.1021/acs.biomac.8b01257 ; *Biomacromolecules* , 20, 2, 645–652 (2019) ; Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec Hydroxy-, Cinnamic Acid-, Sulfate-, and Zosteric Acid: 10.1021/bm049962e ; *Biomacromolecules*, 5, 4, 1452–1456 (2004) ; Addition radicalaire de Methacrylate de méthyle sur un PHOUn : 10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2281::AID-MACP2281>3.0.CO;2-9 ; *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 202, 11, 2281-2286 (2001) ; Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec un polysilsesquioxane (POSS) : 10.1016/j.polymer.2005.04.020 ; *Polymer* Vol. 46, 14, 5025-5031 (2005) ; Greffage de thio-beta-glucose sur les chaines latérales insaturées : 1022-1336/99/0202–0091\$17.50+.50/0 ; *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 91–94 (1999)

Et/ou

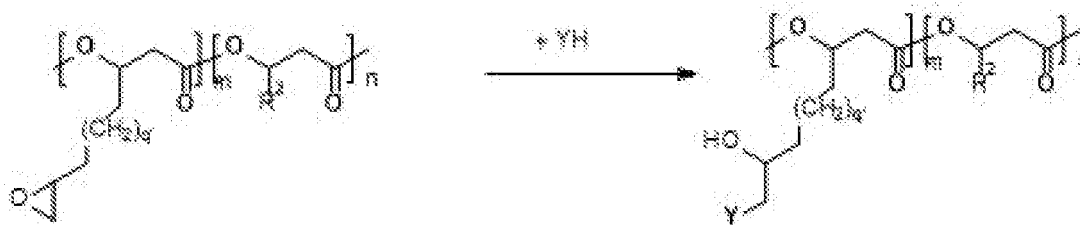
B) par des réactions d'oxydation ménagées ou non, par exemple avec des permanganates d'agent alcalin concentré ou dilué, ou l'ozonolyse, l'oxydation en présence de réducteur, et permettent d'obtenir de nouveaux matériaux possédant en position terminale des chaînes latérales des groupes hydroxy, époxyde ou carboxy.

- [0132] Les réactions chimiques mentionnées précédemment sont connues par l'homme du métier. On peut notamment citer les documents suivants : 10.1021/bm049337 ; *Biomacromolecules* , vol. 6, 2, 891–896 (2005) ; 10.1016/S0032-3861(99)00347-X ; *Polymer* , vol. 41, 5, 1703-1709 (2000) ; 10.1021/ma9714528 et 10.1016/S1381-5148(97)00024-2 ; *Macromolecules*, 23, 15, 3705–3707 (1990) ; 10.1016/S0032-3861(01)00692-9 ; *Polymer*, vol 43, 4, 1095-1101 (2002) ; 10.1016/S0032-3861(99)00347-X ; *Polymer*, vol 41, 5, 1703-1709 (2000) ; et

10.1021/bm025728h ; *Biomacromolecules* , vol 4, 2, 193–195 (2003).

[0133] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée avec un groupe époxyde selon le schéma 2 suivant :

[0134] [Chem. 9] :



[0135] Schéma 2 dans lequel Y, m, n, q', et R2 sont tel que définis dans le schéma 1.

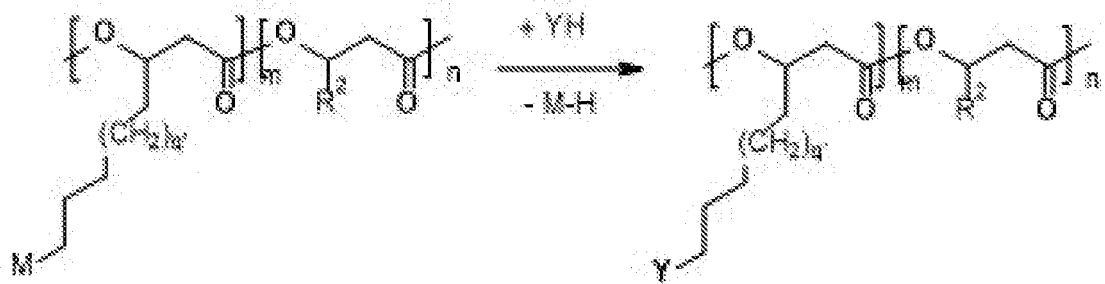
[0136] La structure époxydée peut être obtenue par méthode classique connue par l'homme du métier, qu'ils soient par procédés biotechnologiques, ou par voie chimique telle que l'oxydation d'insaturation comme mentionné précédemment. Le ou les groupes peroxydes peuvent réagir avec des acides carboxyliques, des anhydrides maléiques, des amines, des alcools, des thiols, des isocyanates, tous ces réactifs comportant au moins une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, saturée ou insaturée, ou porté par un oligomère ou polymère en particulier les (poly)saccharide aminés tel que des composés dérivés du chitosan et (poly)sil(ox)anes ; le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, l'acide 3-(triméthoxysilyl)propylcarbamique, la diéthanolamine, le 3-mercaptopropylpropanesulfonate de sels alcalin ou alcalino terreux tel que de sodium.. Les groupes époxydes peuvent également réagir avec l'eau.

[0137] On peut notamment citer les documents suivants :

- Préparation de PHA portant des charges à partir de diéthanolamine :
10.1021/bm8005616, *Biomacromolecules* , vol 9, 8, 2091–2096 (2008) ;
- Préparation de PHA portant des charges à partir de
3-mercaptopropylpropanesulfonate de sodium : 10.1021/acs.biomac.9b00870
Biomacromolecules , vol 20, 9, 3324–3332 (2019);
- Préparation de PHA comportant un motif époxyde natif:
10.1016/S1381-5148(97)00024-2 ; *Reactive and Functional Polymers*, vol
34, 1, , 65-77 (1997)

[0138] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée à groupe nucléofuge selon le schéma 3 suivant :

[0139] [Chem. 10] :

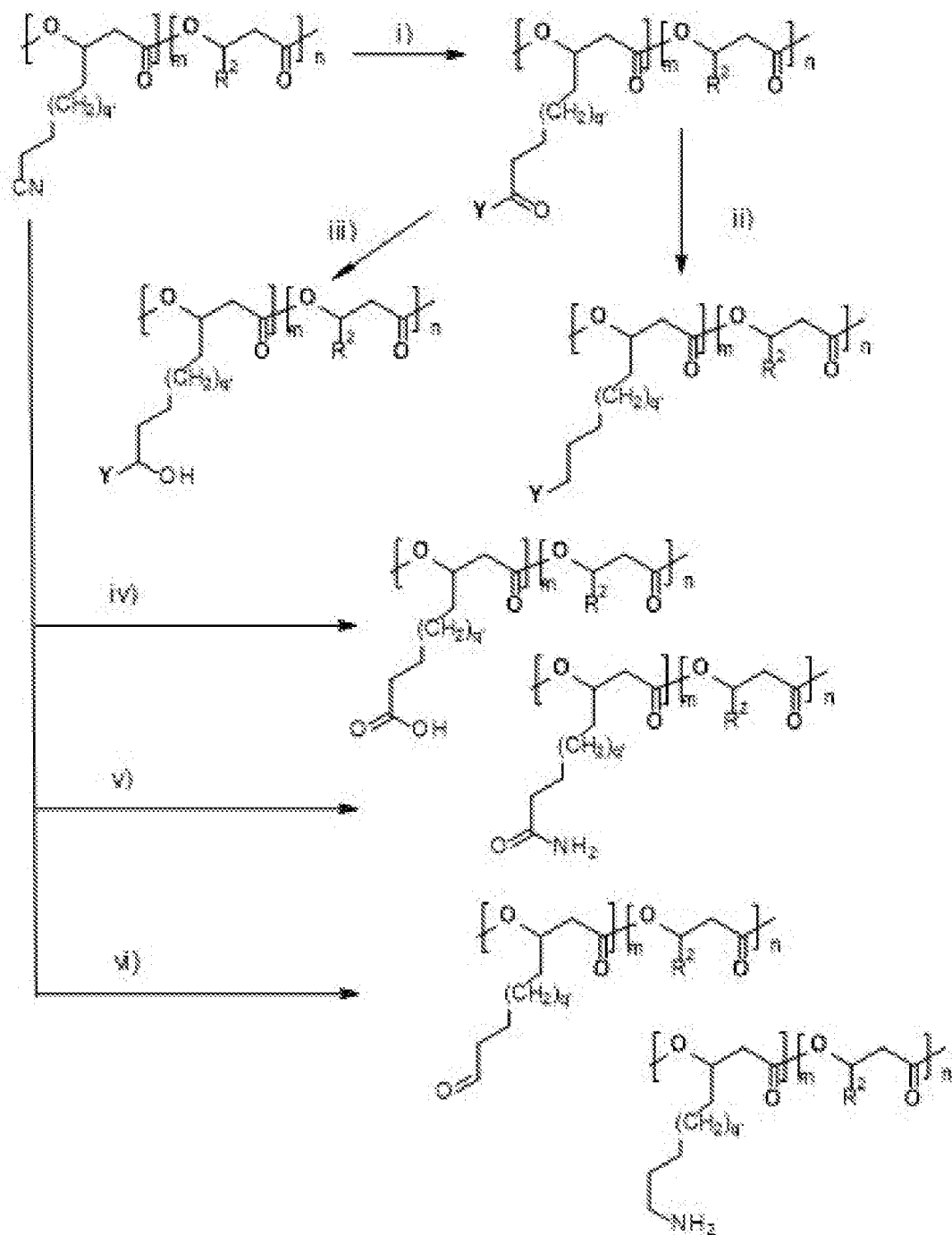


[0140] Schéma 3 dans lequel Y, m, n, q', et R² sont tel que définis dans le schéma 1. M correspond à un groupe nucléofuge, organique ou inorganique, qui peut être substitué par un groupe nucléophile de préférence ledit nucléophile est un hétéroatome électrodonneur par effet +I et/ou +M tel que O, S, ou N. De préférence le nucléofuge M est choisi parmi les atomes d'halogène tel que Br, et les groupes mesylate, tosylate ou triflate. Il s'agit de réaction connue de l'homme du métier. On peut citer par exemple le document suivant 10.1016/j.ijbiomac.2016.11.118, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 95, 796-808 (2017).

[0141] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée avec un groupe cyano selon le schéma 4 suivant :

[0142] [Chem. 11] :

:



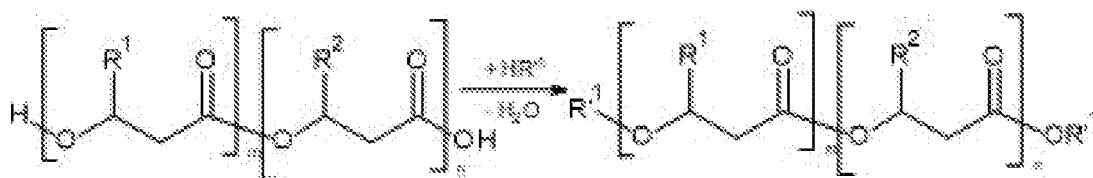
[0143] Schéma 4 dans lequel Y, m, n, q', Y et R² sont tels que définis dans le schéma 1.

[0144] Dans une première étape i) le copolymère PHA à chaîne latérale à groupe cyano ou nitrile réagit avec un composé organoalcalin ou organomagnésien Y-MgHal, Y-Li, ou Y-Na, suivie d'une hydrolyse pour conduire au copolymère PHA à chaîne latérale à groupe Y greffée avec une fonction cétonique. La fonction cétone peut être changée en thiocétone par thionation par exemple avec S8 en présence d'amine, ou avec le réactif de Lawesson. Ce dernier après réduction totale ii) (par exemple par réduction de Clemmensen) conduit au copolymère PHA à chaîne latérale à groupe Y greffé par un

groupe alkylène. Ou alors ce dernier peut être réduit de façon ménagée iii) par réducteur classique pour conduire au copolymère PHA à chaîne latérale à groupe Y greffé par un groupe hydroxyalkylène. Le groupe cyano du copolymère PHA de départ peut réagir avec de l'eau après hydratation v) pour conduire au dérivé amide, après hydrolyse iv) au dérivé carboxy. Le groupe cyano du copolymère PHA de départ peut également après réduction vi) conduire au dérivé aminé ou au dérivé cétonique. Les copolymères PHA à chaîne hydrocarbonée latérale à fonction nitrile sont préparés par méthodes classiques connues par l'homme du métier. On peut par exemple citer le document : 10.1016/0378-1097(92)90311-B, *FEMS Microbiology Letters*, vol. 103, 2-4, 207-214 (1992).

[0145] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée en bout de chaîne selon le schéma 5 suivant :

[0146] [Chem. 12] :



[0147] Schéma 5 dans lequel R^1 , R^2 , m , n et Y sont tels que définis précédemment, et R'^1 représente une chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C_1-C_{20}) alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C_2-C_{20}) alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C_2-C_{20}) alkynyle, linéaire ou ramifié, iii) de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ; ladite chaîne hydrocarbonée étant substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) $(di)(C_1-C_4)(alkyl)amino$, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide $-C(O)-N(R_a)_2$ ou $-C(S)-N(R_a)_2$, f) cyano, g) iso(thio)cyanate, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, et i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que ceux issus d'azurants optiques, ou les chromophores issus de filtres UVA et/ou UVB, les actifs anti-âges.

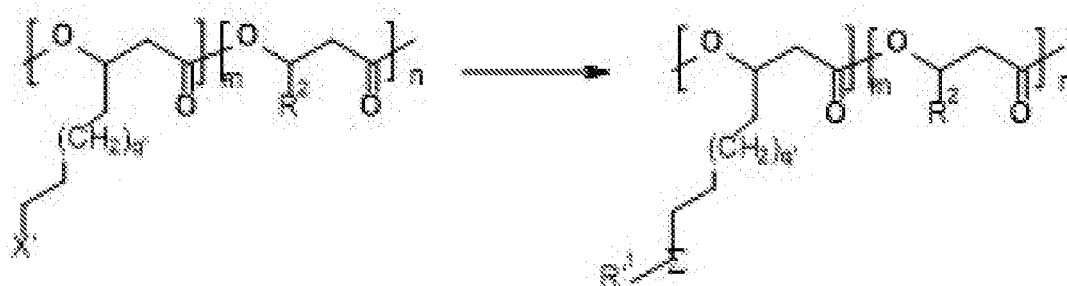
[0148] Ces greffages en bout de chaîne sont connus sur les polymères PHA par l'homme du métier. On peut citer par exemple les documents suivants :

- Préparation d'oligomères de PHAs par dégradation thermique :
10.1021/bm0156274 ; *Biomacromolecules* , vol 3, 1, 219–224 (2002) ;
- Préparation d'oligomères de PHAs par transestérification :
10.1021/ma011420r, *Macromolecules* , vol 35, 3, 684–689 (2002) ;
- Préparation d'oligomères de PHAs par
hydrolyse : 10.1016/0032-3861(94)90590-8 *Polymer* vol 35, 19, 4156-4162 (1994) ;

- Préparation d'oligomères de PHAs par méthanolyse : 10.1021/bm060981t, *Biomacromolecules*, vol 8, 4, 1255–1265 (2007) ;
- [0149] On peut également citer d'autres méthodes connues de l'homme du métier :
 - Synthèse et caractérisation de PHA greffé avec de l'acide ascorbique : 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.052 ; *International journal of biological macromolecules*, vol 123: 7 (2019) ;
 - Préparation de copolymères PHB-b-PHO par polycondensation avec du divinyl adipate catalysée par une lipase : 10.1021/bm9011634, *Biomacromolecules*, vol 10, 12, 3176–3181 (2009) ;
 - Synthèse de copolymères PHB-b-PHO couplés par une jonction diisocyanate : 10.1021/ma012223v ; *Macromolecules*, vol 35, 13, 4946–4950 (2002) ;
 - Préparation d'oligomères de PHO sur du chitosan par condensation entre l'extrémité acide carboxylique du PHO et les fonctions amines du chitosan : 10.1002/app.24276 ; *Journal of Applied Polymer Science*, vol 103, 1, (2006) ;
 - Transestérification des PHAs par l'alcool propargylique afin de produire des oligomères de PHAs modifiables par chimie « click » : 10.1016/j.reactfunctpolym.2011.12.005 ; *Reactive and Functional Polymers*, vol 72, 2, , 160-167 (2012) ;
 - Préparation de copolymère PHO-b-PCL : 10.1002/mabi.200400104 ; *Macromolecular Bioscience*, vol 4, 11 (2004) ;
 - Préparation de copolymère PHO-b-PEG : 10.1002/macp.201000562 ; *Macromolecular Chemistry and Physics* ; vol 212, 3, (2010) ;
 - Epoxydation d'insaturation en bout de chaîne et greffage d'acide en bout de chaîne : 10.14314/polimery.2017.317 ; *Polimery*, vol 62, 4, 317-322 (2017) ;
 - Greffage de motif organosiloxane en bout de chaîne sur PHA : 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.008 ; *Reactive and Functional Polymers*, vol 84, 53-59 (2014).

[0150] L'ensemble des copolymère PHA greffé de l'invention décrits précédemment, selon le schéma 6 :

[0151] [Chem. 13] :



[0152] Schéma 6 dans lequel R¹, R², m, n et Y sont tels que définis précédemment, et

X' représente un atome ou groupe réactif susceptible de réagir avec un atome ou groupe électrophile E ou nucléophile Nu pour créer une liaison covalente Σ si X' est un groupe électrophile ou nucléofuge alors il peut réagir avec un réactif R'^1 - Nu, si X' est un groupe nucléophile Nu alors il peut réagir avec R'^1 - E pour créer une liaison covalente Σ ;

[0153] A titre d'exemple, les liaisons covalentes ou groupement de liaison Σ pouvant être générées sont répertoriées dans le tableau ci-dessous à partir de condensation d'électrophiles avec des nucléophiles :

[0154] [Tableau. 1] :

Electrophiles E	Nucléophiles Nu	Liaisons covalentes Σ
Esters activés*	Amines	Carboxamides
Azotures d'acyles**	Amines	Carboxamides
Halogénures d'acyles	Amines	Carboxamides
Halogénures d'acyles	Alcools	Esters
Cyanures d'acyles	Alcools	Esters
Cyanures d'acyles	Amines	Carboxamides
Halogénures d'alkyles	Amines	Alkylamines
Halogénures d'alkyles	Acides carboxyliques	Esters
Halogénures d'alkyles	Thiols	Thioesters
Halogénures d'alkyles	Alcools	Ethers
Acides sulfoniques et leurs sels	Thiols	Thioéthers
Acides sulfoniques et leurs sels	Acides carboxyliques	Esters
Acides sulfoniques et leurs sels	Alcools	Ethers
Anhydrides	Alcools	Esters
Anhydrides	Amines	Carboxamides
Halogénures d'aryles	Thiols	Thioéthers
Halogénures d'aryles	Amines	Arylamines

[0155] Il est également possible à partir d'un PHA fonctionnalisé en chaîne latérale de réaliser le greffage en bout de chaîne dans un second temps tel que décrit dans le schéma 7. La réciproque est vraie également, où le greffage en bout de chaîne est réalisable dans un premier temps, puis la fonctionnalisation de chaîne latérale pendant fonctionnalisable s'effectue dans un deuxième temps.

[0156] [Chem. 14] :

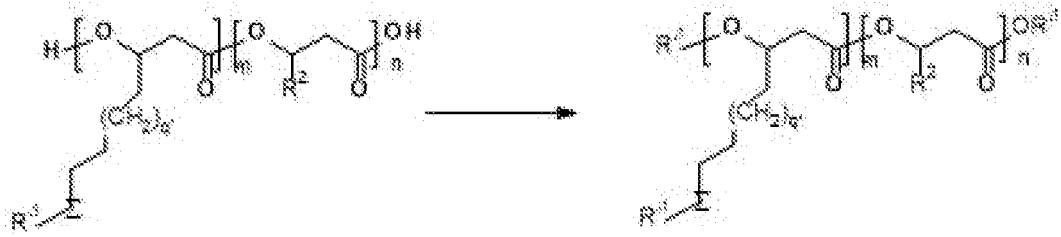


Schéma 7 dans lequel R¹, R², m, n et Y sont tels que définis précédemment, et

[0157] Toutes ces réactions chimiques sont connues par l'homme du métier. On peut citer par exemple les documents suivants :

- Synthèse et préparation de PHAs modifiés par thiol-ène, puis réaction sur nouvelle fonction greffée : 10.1021/ma0304426 ; *Macromolecules* , vol 37, 2, 385–389 (2004) ;
- Greffage de PEG et de PLA sur de PHAs fonctionnalisés avec des acides : 10.1002/marc.200900803 et 10.1002/mabi.200390033 ;
- Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec du polyéthylène glycol dithiol : 10.1021/acs.biomac.9b00479.

b) le ou les latex de polyuréthanes

[0158] La composition C1 ou C1' de l'invention comprend un ou plusieurs latex de polyuréthane

[0159] Par « polyuréthane » ou « polyuréthane » on entend un polymère d'uréthane, i.e. un polymère organique comprenant la répétition de fonction -N(R)-C(O)-O-.

[0160] Le ou les latex de polyuréthane de l'invention est(sont) susceptible(s) d'être obtenu(s) à partir :

- B₁) d'au moins un polyol choisi parmi :
 - B₁₁) un polyester polyol issu de la réaction de :
 - au moins un polyol B₁₁₁) avec
 - au moins un acide polycarboxylique B₁₁₂) et
 - éventuellement B₁₁₃) au moins un monoacide carboxylique ;
 - B₁₂) un diol ; et
 - le mélange de B₁₁) et B₁₂) ; et
- B₂) d'au moins un polyisocyanate, de préférence un diisocyanate, en particulier aliphatique ou cycloaliphatique et ses mélanges ; et
- B₃) d'au moins un monomère hydrophile choisi parmi :
 - B₃₁) les composés porteurs d'une fonction acide, notamment carboxylique, ou d'une fonction basique, notamment amine primaire, secondaire ou tertiaire, et comprenant en outre au moins une fonction hydroxyle, de préférence au

moins deux fonctions hydroxyles, en particulier deux fonctions hydroxyles tel que l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique et

- B₃₂) les composés diamminés de formule $H_2N-R_5-NH_2(X)$ dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ; et

B₄) éventuellement d'au moins un composé aminé qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

[0161] Plus particulièrement le ou les latex de polyuréthane de l'invention est(sont) susceptible(s) d'être obtenu(s) à partir :

B₁) d'au moins un polyol choisi parmi :

- B₁₁) au moins un polyester polyol issu de la réaction de :
 - au moins un polyol B₁₁₁) tel que le néopentylglycol, l'hexanediol , le butanediol avec
 - au moins un acide polycarboxylique B₁₁₂) comme l'acide adipique, l'acide succinique et éventuellement B₁₁₃) au moins un monoacide carboxylique de préférence l'acide abiétique ou la colophane ; et/ou B₁₂) au moins un diol; et leur mélange ; et

B₂) d'au moins un polyisocyanate, de préférence au moins un diisocyanate, en particulier aliphatique ou cycloaliphatique comme l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane hexaméthylène diisocyanate et leur mélange ; et

B₃) d'au moins un monomère hydrophile choisi parmi B₃₁) les composés porteurs d'une fonction acide, par exemple une fonction carboxylique, ou d'une fonction basique, par exemple une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et comprenant en outre au moins une fonction hydroxyle, de préférence au moins deux fonctions hydroxyles, en particulier deux fonctions hydroxyles tel que l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique et/ou B₃₂) au moins un composé diamminé de formule $H_2N-R_5-NH_2(X)$ dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques tel que carboxy; et

B₄) éventuellement au moins au moins un composé aminé qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

B₁₁) Polyester Polyol

[0162] Selon une forme de l'invention, le polymère polyuréthane du latex b) est préparé à partir d'au moins un polyester polyol B₁₁) issu de la réaction d'au moins un polyol B₁₁₁) avec au moins un acide polycarboxylique B₁₁₂) et éventuellement B₁₁₃) au moins un monoacide carboxylique ; et/ou B₁₂) au moins un diol.

B₁₁₁) Polyol

- [0163] Selon une forme de l'invention, le polyester polyol B₁₁₁) est obtenu à partir d'au moins un composant polyol B₁₁₁). Le polyol B₁₁₁) comprend de préférence de 2 à 6 groupes hydroxyles (-OH), en particulier deux, trois ou quatre groupes hydroxyles.
- [0164] Selon une forme de l'invention, les polyesters polyols B₁₁) sont des polyesters dihydroxylés issu de la réaction d'au moins un composé organique dihydroxylé (diol) avec au moins un acide polycarboxylique.
- [0165] Selon un mode de réalisation particulier, le polyol B₁₁₁) est un composé organique comprenant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, acyclique ou (poly)cyclique, saturée ou insaturée, aromatique ou non, comprenant de 3 à 18 atomes de carbone, en particulier de 4 à 12 atomes de carbone, voire de 5 à 10 atomes de carbones ; et de 2 à 6 groupes hydroxyles ladite chaîne hydrocarbonée étant éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène, en particulier pouvant présenter des fonctions éther.
- [0166] A titre d'exemples de tels polyols B₁₁₁) , on peut citer, sans que cette liste soit limitative, i) les oses tels que les pentoses comme le ribose, l'arabinose, le xylose, le lyxose, le ribulose, le xylulose ou les hexoses comme l'allose, l'altrose, le galactose, le glucose, l'idose, le mannose, le talose, le fructose, le sorbose ou encore les désoxyhexoses comme le fucose ou le rhamnose ; ii) les triols tels que le glycérol, iii) les tétraols tels que le pentaérythritol (tétraméthylolméthane), l'érythritol, le diglycérol, iv) les pentols tels que le xylitol , v) les hexols tels que le sorbitol et le mannitol, ou encore le dipentaérythritol ou le triglycérol , et leurs mélanges.
- [0167] Selon un mode de réalisation particulier, le polyol B₁₁₁) est un diol de formule **(I)** **HO-ALK-OH (I)** dans laquelle **ALK** représente un groupe alkylène en C₁-C₁₈, en particulier en C₁-C₈, linéaire ou ramifié. Le polyol B₁₁₁) est alors un (C₁-C₈)alcane diol. A titre d'exemples de (C₁-C₈)alcane diols, on peut citer sans que cette liste soit limitative, l'éthylene glycol, le butylene glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3- propanediol, le butanediol-1,3, le butanediol-1,4, l'hexanediol -1, 6, le néopentyl glycol.
- [0168] Selon un mode de réalisation particulier, le polyol B₁₁₁) est un alcane diol dont la chaîne alkylène est interrompue par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène comme par exemple, le diethylene glycol, le triethylene glycol, le polyethylene glycol,
- [0169] Selon un mode de réalisation particulier, le polyol B₁₁₁) est un alcane diol dont la chaîne alkylène est interrompue par un ou plusieurs groupes ester comme par exemple l'hydroxypivalic acid neopentyl glycol ester.
- [0170] Selon un mode de réalisation, le polyol B₁₁₁) peut être un oligomère dérivé d'un ou plusieurs diols de formule (I) précitée de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 200 et 4 000 g.mol⁻¹, en particulier entre 300 et 3 000 g.mol⁻¹. A titre d'exemple, le composé de formule **(I)** est tel que **ALK** représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, l'oligomère étant alors un poly(C₁-C₆)alcane diol. On peut notamment citer

le polypropane diol (encore connu sous l'appellation polypropylène glycol) de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 300 et 3 000 g.mol⁻¹, ou le polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 300 et 3 000 g.mol⁻¹.

[0171] Parmi les composés dihydroxylés B₁₁₁) utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer les composés ayant deux groupes hydroxy et un poids moléculaire en nombre d'environ 700 à environ 16 000, et de préférence d'environ 750 à environ 5000. A titre d'exemple de composés dihydroxylés ayant un haut poids moléculaire, on peut citer les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés, les polyacétates polyhydroxylés, les polyacrylates polyhydroxylés, les polyesters d'amide polyhydroxylés, les polyalkadiènes polyhydroxylés, les polythioéthers polyhydroxylés et leurs mélanges. De préférence, les composés hydroxylés sont choisis parmi les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés et leurs mélanges.

[0172] Selon un autre mode de réalisation particulier, le polyol B₁₁₁) peut être choisi parmi les polyols organiques choisis parmi :

- les triols, tels que le glycérol ;
- les tétraols, tels que le pentaérythritol (tétraméthylolméthane), l'érythritol, le diglycérol ;
- les pentols tels que le xylitol ;
- les hexols tels que le sorbitol et le mannitol, ou encore le dipentaérythritol ou le triglycérol ; et leurs mélanges.

[0173] Selon un mode de réalisation particulier, le polyol B₁₁₁) comprend au moins un composé choisi parmi le glycérol, le pentaérythritol et/ou le sorbitol. En particulier, le polyol B₁₁₁) peut être choisi parmi le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol et leurs mélanges, plus préférentiellement le glycérol.

[0174] Selon un autre mode de réalisation particulier, le polyol B₁₁₁) comprend au moins un diol de formule (I).

[0175] Selon un autre mode de réalisation, le polyol B₁₁₁) est un mélange d'au moins un diol de formule (I) et d'au moins un diol tel qu'un polyéther.

B₁₁₂) Polyacide

[0176] Selon une forme de l'invention, le polymère polyuréthane du latex b) est préparé à partir d'au moins un polyester polyol B₁₁) issu de la réaction d'au moins un polyol B₁₁₁) tel que décrit précédemment avec au moins un acide polycarboxylique B₁₁₂) encore appelé dans la suite du texte « polyacide », et éventuellement B₁₁₃) au moins un monoacide carboxylique.

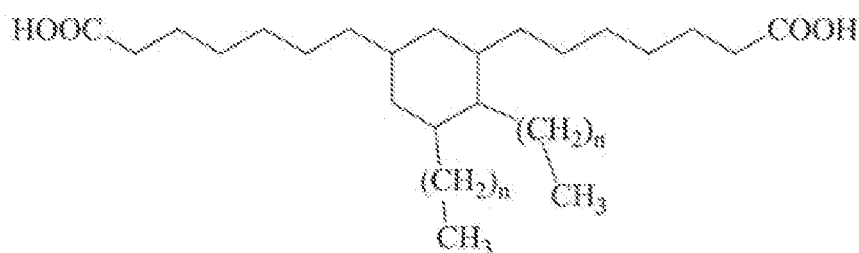
[0177] Ledit polyacide B₁₁₂) peut être acyclique ou (poly)cyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou non, linéaire ou ramifié, et comprend au moins deux groupes carboxyle -C(O)OH, en particulier deux à quatre groupes -C(O)OH et plus particulièrement deux groupes -C(O)OH.

- [0178] Il est entendu que le polyester polyol B₁₁) peut être préparé à partir d'un unique polyacide ou d'un mélange d'au moins deux polyacides. Dans la suite du texte, on entend ainsi, sauf indication contraire, par « polyacide » ou « acide polycarboxylique », un unique composé polyacide ou encore un mélange de plusieurs composés polyacides.
- [0179] Ledit acide polycarboxylique B₁₁₂) peut être plus particulièrement choisi parmi les acides polycarboxyliques linéaires, ramifiés et/ou cycliques, saturés ou insaturés, voire aromatiques, comprenant de 2 à 54 atomes de carbone, notamment de 2 à 40 et plus particulièrement de 3 à 36 atomes de carbone, ledit acide comprenant au moins deux groupes carboxyles -C(O)OH, en particulier de 2 à 4 groupes carboxyles.
- [0180] En particulier, l'acide polycarboxylique B₁₁₂) peut comporter deux groupes carboxyles ; on parle alors d'acide dicarboxylique ou diacide.
- [0181] Selon un mode de réalisation particulier, ledit acide polycarboxylique B₁₁₂) peut être choisi parmi les acides polycarboxyliques, en particulier dicarboxyliques, présentant une masse molaire moléculaire MM inférieure ou égale à 200 g.mol⁻¹. En particulier, ledit acide polycarboxylique B₁₁₂) peut être choisi parmi l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide adipique, et leurs mélanges, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels de bases organiques ou minérales, et leurs solvates tels que les hydrates.
- [0182] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, l'acide polycarboxylique B₁₁₂) mis en œuvre pour former le polyester polyol B₁₁) peut être choisi parmi les acides, en particulier diacides, de masse molaire moléculaire MM supérieure à 200 g.mol⁻¹. En particulier, l'acide polycarboxylique B₁₁₂) peut être choisi parmi les acides gras (dit encore, polyacides gras), en particulier les acides gras dicarboxyliques (dit encore, diacides gras), et notamment parmi les dimères d'acides gras.
- [0183] Par l'expression « acide gras », on entend désigner un acide carboxylique comprenant au moins une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, de préférence linéaire, saturée ou insaturée, pouvant contenir au moins un carbocycle, en particulier un ou deux carbocycle(s), notamment de type cycloalkyle mono ou polycyclique, par exemple cyclohexyle ou décalinyle (*cis* ou *trans* décalinyle). Les acides gras sont des acides en C₈ à C₃₈, en particulier en C₈ à C₃₆, notamment en C₁₀ à C₃₄, étant entendu que le nombre de carbone caractérisant un acide gras prend en considération la chaîne aliphatique de l'acide gras et le ou les atomes de carbone du ou desdits groupes carboxyles. De préférence, le nombre d'atomes de carbone de l'acide gras est pair.
- [0184] Les acides gras dicarboxyliques peuvent être choisis parmi les composés de formule (II) suivante, ainsi que leurs sels de bases organiques ou minérales, et leurs solvates tels que les hydrates : **HO-C(O)-ALK'-C(O)-OH (II)** dans laquelle **ALK'** représente une chaîne aliphatique telle que définie précédemment pour l'acide gras, de préférence

en C₁₆ à C₃₆, notamment en C₃₂ à C₃₆, en particulier en C₃₄.

- [0185] A titre d'exemples d'acides gras dicarboxyliques, on peut citer l'acide sébacique et les dimères d'acides gras. L'expression « dimère d'acides gras » fait référence au produit de dimérisation d'acides gras mono- ou poly-insaturés.
- [0186] Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, le composant polyacide B₁₁₂) comprend au moins, voire est formé, d'un diacide de type dimère d'acides gras.
- [0187] Les acides gras à partir desquels peuvent être préparés des dimères d'acides gras peuvent être plus particulièrement choisis parmi l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide palmitoléique, l'acide linolénique, l'acide éléostéarique et leurs mélanges.
- [0188] Le polyacide B₁₁₂) peut être un dimère d'acides gras en C₁₈ à C₃₈, en particulier en C₃₄ à C₃₈ et plus particulièrement en C₃₆.
- [0189] En particulier, le dimère d'acides gras peut être un diacide de formule (II) précitée, dans laquelle **ALK'** représente une chaîne aliphatique, de préférence en C₁₆ à C₃₆, notamment en C₃₂ à C₃₆, en particulier en C₃₄, incorporant au moins un groupe carbocycle, de préférence un ou deux carbocycle(s), et plus préférentiellement un groupe carbocycle central, en particulier de type cycloalkyle mono ou polycyclique, notamment cyclohexyle ou décalinyle, en particulier cyclohexyle.
- [0190] Dans un mode de réalisation particulier, l'acide polycarboxylique B₁₁₂) peut être un diacide de type dimère d'acides gras, contenant un groupe cycloalkyle, en particulier cyclohexyle, connecté aux groupes -C(O)-OH par l'intermédiaire de chaînes alkylène en C₂ à C₁₀, en particulier en C₄ à C₈, notamment en C₆, ledit groupe cycloalkyle présentant notamment des groupes alkyles pendants en C₄ à C₁₂, en particulier en C₇ à C₉, notamment en C₈.
- [0191] En particulier, le dimère d'acides gras peut être formé à partir d'acides gras en C₁₆ à C₂₀, en particulier en C₁₈, par exemple à partir d'acide oléique et/ou d'acide linoléique.
- [0192] Des dimères d'acides gras peuvent être disponibles commercialement. A titre d'exemples, on peut citer les dimères d'acides gras commercialisés par la société Croda sous les références Pripol®, notamment le Pripol®1009, de grade cosmétique, de structure suivante :

[0193] [Chem.15]



dans laquelle n est un entier compris entre 6 et 8.

- [0194] Selon un mode de réalisation particulier, le composant polyacide B₁₁₂) peut comprendre, voire être constitué, de diacide(s) de type dimère d'acides gras, par exemple du Pripol®1009.
- [0195] Selon un autre mode de réalisation, le composant polyacide B₁₁₂) peut comprendre, voire être constitué, de diacide(s) présentant une masse molaire moléculaire MM inférieure ou égale à 200 g.mol⁻¹, en particulier choisis parmi l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide adipique, et leurs mélanges.
- B₁₁₃) Monoacide*
- [0196] Selon une forme de l'invention, le polymère polyuréthane du latex b) est préparé à partir d'au moins un polyester polyol B₁₁) issu de la réaction d'au moins un polyol B₁₁₁) tel que décrit précédemment avec au moins un acide polycarboxylique B₁₁₂) tel que décrit précédemment, et au moins un monoacide carboxylique B₁₁₃).
- [0197] Le monoacide carboxylique est encore appelé acide monocarboxylique, ou « monoacide », c'est-à-dire comprenant un unique groupe carboxyle -C(O)-OH.
- [0198] Les acides monocarboxyliques B₁₁₃) considérés sont plus particulièrement des acides monocarboxyliques acycliques ou (poly)cycliques, saturés ou insaturés, aromatiques ou non, linéaires ou ramifiés, comprenant de 6 à 32 atomes de carbone, en particulier de 8 à 28 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.
- [0199] Il est entendu que le polyester polyol B₁₁) peut être préparé à partir d'un unique monoacide B₁₁₃) ou d'un mélange d'au moins deux monoacides B₁₁₃). Dans la suite du texte, on entend ainsi, sauf indication contraire, par « monoacide » ou « acide monocarboxylique » B₁₁₃), un unique composé monoacide ou encore un mélange de plusieurs composés monoacides.
- [0200] Selon un mode de réalisation particulier, ledit acide monocarboxylique B₁₁₃) est non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou non, et comprend de 6 à 32 atomes de carbone, en particulier de 8 à 30 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 à 28 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 26 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 24 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 18 à 22 atomes de carbone.
- [0201] De préférence, ledit composant monoacide B₁₁₃) est biosourcé, en particulier d'origine végétale.
- [0202] Lorsque le monoacide B₁₁₃) mis en œuvre est d'origine naturelle, il peut être notamment constitué de mélanges comprenant des acides saturés et des acides insaturés à insaturations conjuguées et/ou non conjuguées.
- [0203] Selon un mode de réalisation particulier, ledit acide monocarboxylique B₁₁₃) est un acide gras, saturé ou insaturé, de préférence biosourcé.
- [0204] Selon un premier mode de réalisation particulier, ledit monoacide B₁₁₃) est un acide monocarboxylique comprenant une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, de

préférence linéaire, saturée ou insaturée, comprenant plus de 10 atomes de carbone, en particulier plus de 14 atomes de carbone, en particulier de 14 à 30 atomes de carbone, notamment de 14 à 26 atomes de carbone et plus particulièrement de 16 à 22 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 18 à 20 atomes de carbone.

[0205] A titre d'exemples, un monoacide B_{113}) peut être choisi parmi l'acide isostéarique (saturé ramifié en C_{18}), l'acide stéarique (saturé linéaire en C_{18}), l'acide linoléique (polyinsaturé linéaire en C_{18}), l'acide arachidique (saturé linéaire en C_{20}), l'acide béhénique (saturé linéaire en C_{22}) et leurs mélanges, ainsi que leurs isomères géométriques, leurs sels de bases organiques ou minérales.

[0206] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit monoacide B_{113}) est un acide monocarboxylique (poly)cyclique, de préférence polycyclique, comprenant en particulier un carbocycle mono, bicyclique, ou tricyclique fusionné, saturé et/ou insaturé, de préférence insaturé, en particulier non aromatique, et comportant de 5 à 20 atomes de carbone, ledit carbocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes (C_1 - C_4)alkyle tels que méthyle. En particulier, ledit monoacide B_{113}) comprend un carbocycle polycyclique, notamment tricyclique fusionné en C_8 - C_{14} de préférence insaturé et non aromatique, tel qu'un groupe phénantrényle, partiellement hydrogéné, en particulier un groupe décahydrophénantrényle.

[0207] Il peut notamment s'agir de l'acide abiétique ou l'un de ses isomères optiques, de ses sels de bases organiques ou minérales, et leurs solvates, tels que les hydrates. En particulier, l'acide abiétique peut être issu de la colophane naturelle.

[0208] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit monoacide B_{113}) peut être la colophane.

[0209] La colophane est un mélange comprenant majoritairement des acides organiques appelés acides de colophane dont l'acide abiétique est le principal constituant.

Selon un mode de réalisation particulier, ledit monoacide B_{113}) peut comprendre au moins l'acide abiétique ou la colophane. En particulier, le monoacide B_{113}) peut être l'acide abiétique ou la colophane.

B_{12}) Diols

[0210] Selon un mode de réalisation, la composition C1 ou C1' de l'invention comprend un ou plusieurs latex de polymères polyuréthane b) obtenus à partir de B_1) au moins un polyol choisi parmi B_{12}) au moins un diol.

[0211] Selon un mode de réalisation, le diol B_{12}) est un « diol à bas poids moléculaire », ayant un poids moléculaire d'environ 62 à 700, et de préférence de 62 à 200. Ces diols peuvent comprendre des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. De préférence, ils ne comprennent que des groupes aliphatiques.

[0212] De préférence, B_{12}) représente un diol à bas poids moléculaire, ayant plus de 20 atomes de carbones, plus préférentiellement choisi parmi l'éthylène glycol, le

diéthylène glycol, le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,4-diol, le butylène 1,3-glycol, le néopentyl glycol, le buthyl-éthyl-propane diol, le cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, l'hexane 1,6-diol, le bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényle)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyle)propane), et leurs mélanges.

[0213] Les diols à bas poids moléculaire peuvent éventuellement comprendre des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Des exemples de diols à bas poids moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont notamment décrits dans le brevet US 3 412 054. De tels composés sont de préférence choisis parmi l'acide diméthylol butanoïque, l'acide diméthylol propionique, les diols de polycaprolactone contenant un groupe carboxyle et leurs mélanges.

[0214] Si des diols de poids moléculaire inférieur contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont utilisés, ils sont de préférence utilisés en une quantité telle que moins de 0,30 méq de C(O)-OH par gramme de polyuréthane dans la dispersion de polyuréthane sont présents.

[0215] Selon un autre mode de réalisation, le diol B₁₂) est un composé ayant deux groupes hydroxy et un poids moléculaire en nombre d'environ 700 à environ 16 000, et de préférence d'environ 750 à environ 5000. A titre d'exemple de composés dihydroxylés ayant un haut poids moléculaire, on peut citer les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés, les polyacétates polyhydroxylés, les polyacrylates polyhydroxylés, les polyester d'amide polyhydroxylés, les polyalkadiènes polyhydroxylés, les polythioéthers polyhydroxylés et leurs mélanges. De préférence, les composés hydroxylés sont choisis parmi les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés et leurs mélanges. En particulier on peut utiliser des polyalkylene glycols, tels que polyethylene, polypropylene et/ou polybutylene glycols.

B2) Polyisocyanate

[0216] Comme indiqué précédemment, un polyuréthane du latex b) est obtenu à partir d'au moins un polyisocyanate B₂).

[0217] Il est entendu que le polyuréthane du latex b) peut être préparé partir d'un unique polyisocyanate ou d'un mélange d'au moins deux polyisocyanates distincts. Dans la suite du texte, on entend ainsi, sauf indication contraire, par « polyisocyanate » B₂), un unique composé polyisocyanate ou encore un mélange de plusieurs polyisocyanates.

[0218] Les polyisocyanates B₂) mis en œuvre selon l'invention peuvent être des polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques aptes à permettre la formation de polyuréthanes.

[0219] En particulier, les polyisocyanates B₂) peuvent être choisis parmi les diisocyanates et les triisocyanates, et plus particulièrement les diisocyanates.

[0220] Les polyisocyanates utilisables selon la présente invention sont notamment choisis

parmi les diisocyanates organiques ayant un poids moléculaire d'environ 112 à 1000, et de préférence d'environ 140 à 400.

[0221] Selon une forme de l'invention, les polyisocyanates B₂) sont choisis parmi les diisocyanates et plus particulièrement parmi ceux représentés par la formule générale R₂ (NCO)₂, dans laquelle R₂ représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent ayant de 5 à 15 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent ayant de 7 à 15 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 15 atomes de carbone. De préférence, R₂ représente un diisocyanate organique. A titre d'exemple de diisocyanates organiques, on peut notamment choisir le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le 1,3-diisocyanatocyclohexane, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le bis-(4-isocyanato-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, les isomères du diisocyanate de toluène (TDI) tels que le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène et leurs mélanges, le diisocyanate de toluène hydrogéné, le 4,4'-diisocyanate diphényl méthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphénylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphénylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges. De préférence, les diisocyanates sont des diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques, et sont plus préférentiellement choisis parmi le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane et leurs mélanges.

[0222] Selon une autre forme de l'invention, les diisocyanates B₂) peuvent être plus particulièrement choisis parmi les composés de formule (III) suivante $O=C=N-R-N=C=O$ avec **R** représentant un groupe divalent hydrocarboné, linéaire ou ramifié, acyclique ou (poly)cyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, en particulier de 3 à 18 atomes de carbone, notamment de 5 à 16 atomes de carbone et plus particulièrement de 6 à 14 atomes de carbone.

[0223] Les diisocyanates peuvent être plus particulièrement de formule (III) précitée, dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent ayant de 5 à 15 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent ayant de 7 à 15 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant de 6 à 15 atomes de carbone.

[0224] Le ou les diisocyanates B₂) pouvant être mis en œuvre pour la préparation d'un polyuréthane de latex b) selon l'invention sont avantageusement choisis parmi le dii-

socyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le 1,3-diisocyanatocyclohexane, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le bis-(4-isocyanato-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, les isomères du diisocyanate de toluène (TDI) tels que le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène et leurs mélanges, le diisocyanate de toluène hydrogéné, le 4,4'-diisocyanate diphénylméthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphénylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphénylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges. De préférence, le ou les diisocyanates sont choisis parmi les diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques.

[0225] Plus particulièrement, on utilise un seul polyisocyanate, en particulier un seul diisocyanate. En particulier, le polyisocyanate B₂) peut être l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane, encore nommé diisocyanate d'isophorone (IPDI) or les isomères bis (4,4'-isocyanatocyclohexyl) méthanes, l'hexaméthylène diisocyanate.

[0226] Le ou lesdits polyisocyanates B₂), par exemple le diisocyanate d'isophorone, peu(ven)t être mis en œuvre pour former le polyuréthane du latex b).

B₃) Monomères hydrophiles

[0227] La composition C1 ou C1' de l'invention comprend un ou plusieurs latex de polymères polyuréthane obtenus à partir de B₃) d'au moins un monomère hydrophile choisi parmi B₃₁) les composés porteurs d'une fonction acide, par exemple une fonction carboxylique, ou d'une fonction basique, par exemple une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et comprenant en outre au moins une fonction hydroxyle, de préférence au moins deux fonctions hydroxyles, en particulier deux fonctions hydroxyles tel que l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique ou B₃₂) au moins un composé diaminé de formule H₂N-R₅-NH₂(X) dans laquelle R₅ représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ;

[0228] Ledit composé hydrophile, intégré au niveau d'un de polymère polyuréthane de latex b) permet avantageusement une stabilisation du polymère ainsi formé en dispersion aqueuse (latex), sans nécessiter l'ajout de tensioactif.

B31) Composés porteurs d'une fonction acide, ou basique, et hydroxyle

[0229] Selon une forme de l'invention, la composition C1 ou C1' comprend un ou plusieurs latex de polymères polyuréthane b) obtenus à partir de B₃) d'au moins un monomère hydrophile choisi parmi B₃₁) les composés porteurs d'une fonction acide ou d'une fonction basique et comprenant en outre au moins une fonction hydroxyle.

- [0230] Ces composés hydrophiles B_{31}) peuvent être des composés porteurs d'une fonction acide, par exemple une fonction carboxylique, ou d'une fonction basique, par exemple une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et comprenant en outre au moins une fonction hydroxyle, de préférence au moins deux fonctions hydroxyles, en particulier deux fonctions hydroxyles.
- [0231] Un polymère polyuréthane de latex b) peut être obtenu à partir d'un unique monomère hydrophile B_{31}) ou d'un mélange d'au moins deux monomères hydrophiles B_{31}). De préférence, il met en œuvre un unique monomère hydrophile.
- [0232] Les fonctions acides (respectivement basiques) des monomères hydrophiles B_{31}) peuvent être éventuellement neutralisées, partiellement ou totalement, par une base (respectivement un acide), de préférence organique.
- [0233] Le ou lesdits composés hydrophiles B_{31}) mis en œuvre au niveau de la préparation d'un polymère polyuréthane de latex b) peuvent être plus particulièrement choisis parmi :
- les composés de formule $(IV)R''-C(O)-OH$ dans laquelle R'' représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{10} , substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles.
- [0234] De préférence, R'' représente un groupe alkyle ramifié, saturé, en C_1 à C_8 , en particulier en C_1 à C_6 , substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle, en particulier par 1 à 4 groupes hydroxyles, notamment par au moins deux groupes hydroxyles, en particulier par 2 à 4 groupes hydroxyles, par exemple par deux groupes hydroxyles. A titre d'exemple de composé de formule (IV) , on peut citer l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (DMPA) ;
- Le ou lesdits composés hydrophiles B_{31}) mis en œuvre au niveau de la préparation d'un polymère polyuréthane de latex b) peuvent être aussi choisis parmi les composés de formule $(V)R_1R_2R_3N$ dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment les uns des autres, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C_1 à C_{10} , éventuellement substituée par un ou plusieurs groupements hydroxyles, ou un atome d'hydrogène, étant entendu qu'au moins l'un des R_1 , R_2 et R_3 est différent d'un atome d'hydrogène et porteur d'au moins un groupe hydroxyle. A titre d'exemples de composé de formule (V) , on peut citer la N-méthyldiéthanolamine ou de la N-tertbutyldiéthanolamine.
- [0235] Selon une première variante de réalisation, le ou les monomères hydrophiles B_{31}) mis en œuvre dans la composition d'un latex de polymère polyuréthane b) sont de formule (IV) précitée. Dans le cadre de cette variante, le ou lesdits monomères hydrophiles peuvent être plus particulièrement de formule (IV) dans laquelle R'' représente une chaîne alkyle ramifiée, saturée en C_1 à C_{10} , en particulier en C_1 à C_8 et plus particulièrement en C_1 à C_6 , substituée par un ou plusieurs groupements hydroxyle.

- [0236] Selon un mode de réalisation, un seul monomère hydrophile de formule (IV) précitée, en particulier tel que défini précédemment, est mis en œuvre dans la composition d'un latex de polymère polyuréthane b). En particulier, il peut s'agir de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (DMPA).
- [0237] Selon une autre variante de réalisation, le ou les monomères hydrophiles B₃₁) mis en œuvre dans la composition d'un polymère polyuréthane de latex b) sont de formule (V) précitée. Dans le cadre de cette variante, le ou lesdits monomères hydrophiles peuvent être plus particulièrement de formule (V), dans laquelle **R₁**, **R₂** et **R₃** représentent, indépendamment les uns des autres, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, en C₁ à C₁₀, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes hydroxyles, ou un atome d'hydrogène, sous réserve qu'au moins l'un des R₁, R₂ et R₃ est différent d'un atome d'hydrogène et porte au moins un groupe hydroxyle.
- [0238] Selon un mode de réalisation, un seul monomère hydrophile B₃₁) de formule (V) précitée, en particulier tel que défini précédemment, est mis en œuvre dans la composition d'un polymère alkyde-polyuréthane b). En particulier, il peut s'agir de la N-méthyl-diéthanolamine ou de la N-tertbutyl-diéthanolamine.
- [0239] Un polymère polyuréthane de latex b) obtenu à partir d'au moins un monomère additionnel hydrophile est avantageusement neutralisé, totalement ou partiellement, par ajout d'une base ou d'un acide (agent de neutralisation), selon la nature des fonctions (acides ou basiques) du ou des monomères hydrophiles entrant dans la composition du polymère polyuréthane. Il appartient à l'homme du métier d'ajuster la quantité en agent de neutralisation à introduire dans le milieu réactionnel pour obtenir la neutralisation souhaitée.
- [0240] En particulier, un pourcentage de neutralisation d'un polymère polyuréthane tel que décrit précédemment peut être supérieur ou égal à 70 %, en particulier compris entre 70 et 100 %. Le pourcentage de neutralisation représente le pourcentage de fonctions acides (respectivement basiques) du polymère polyuréthane neutralisées (sous forme de sel). Il peut être évalué par rapport à la quantité en agent de neutralisation ajouté.
- [0241] Ainsi, le monomère hydrophile B₃₁) peut être choisi parmi les composés de formule (IV) et (V) précitées dans lesquelles les fonctions acide ou basique sont de préférence neutralisées, totalement ou partiellement, par ajout d'une base ou d'un acide, de préférence organique.
- [0242] En particulier, dans un polymère polyuréthane du latex b) obtenu à partir d'au moins un monomère additionnel hydrophile de formule (IV) précitée, les fonctions acides des unités monomériques peuvent être sous forme neutralisée, totalement ou partiellement, par une base organique ou minérale, de préférence organique, en particulier choisie parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires, pouvant comporter ou non des substituants, par exemple des groupes hydroxyles, comme par exemple

l' amino-2-méthyl-2-propanol, et les formes salifiées de celles-ci.

- [0243] Selon un mode de réalisation particulier, un polyuréthane du latex b), obtenu à partir d'au moins un monomère additionnel hydrophile de formule (IV) précitée, peut être neutralisé par une amine tertiaire telle que la diisopropyléthylamine.
- [0244] D'autres bases peuvent encore être utilisées, comme par exemple la potasse, la soude ou l'ammoniaque.
- [0245] Dans un polymère polyuréthane du latex b) obtenu à partir d'au moins un monomère additionnel hydrophile de formule (V) précitée, les fonctions amines des unités monomériques peuvent être avantageusement sous forme neutralisée, totalement ou partiellement, par un acide organique ou minéral, de préférence organique. A titre d'exemples, on peut citer l'acide chlorhydrique, l'acide acétique ou l'acide tartrique.
- [0246] Selon un mode de réalisation particulier, le polyuréthane du latex b) est préparé à partir d'au moins un monomère hydrophile, en particulier d'un unique monomère hydrophile, de formule (IV) précitée, et plus particulièrement l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (DMPA), les fonctions acides étant avantageusement, totalement ou partiellement, neutralisées, de préférence par une base organique, en particulier par une amine tertiaire telle que la diisopropyléthylamine.
- B32) Diamines $H_2N-R_5-NH_2$ (X),*
- [0247] Selon une forme de l'invention, la composition C1 comprend un ou plusieurs latex de polymères polyuréthane b) obtenus à partir de B₃₂) au moins un composé diaminé de formule $H_2N-R_5-NH_2(X)$ dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ;
- [0248] Les diamines de formule (X), correspondent aux composés de formule générale $H_2 N-R_5-NH_2$ dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques. De tels composés ont de préférence un groupe ionique ou potentiellement ionique et deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates. De tels composés peuvent éventuellement comprendre deux groupes réactifs avec les groupes isocyanates et un groupe ionique ou capable de former un groupe ionique.
- [0249] Le groupe ionique ou potentiellement ionique peut de préférence être choisi parmi les groupes ammonium ternaire ou quaternaire ou les groupes convertibles en de tels groupes, un groupe carboxyle, un groupe carboxylate, un groupe acide sulfonique et un groupe sulfonate. La conversion, au moins partielle, des groupes convertibles en sel de groupes ammonium ternaire ou quaternaire peut avoir lieu avant ou pendant le mélange avec de l'eau.
- [0250] Selon une forme préférée de l'invention, le groupe ionique désigne un groupe groupe acide sulfonique partiellement ou totalement neutralisé par une base de préférence minérale telle que la soude.

- [0251] Les diamines de formule **(X)** sont de préférence choisies parmi les diamino-sulfonates, comme par exemple le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthane sulfonique (AAS), le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminopropionique, et leurs mélanges.
- [0252] Selon une forme préférée de l'invention, lorsque des diamines B₃₂) sont mises en œuvre dans la préparation des polymères polyuréthanes de latex b), des amines B₄) sont également mises en œuvre.
- B4) composé aminé non substitué par groupe(s) ionique(s)*
- [0253] Selon un mode de réalisation, le polymère polyuréthane du latex b) est obtenu à partir B₄) d'au moins un composé aminé qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.
- [0254] Selon un mode de réalisation, ledit composé aminé non substitué par un groupe ionique ou potentiellement ionique est un composé diaminé.
- [0255] Selon un mode de réalisation, le composé diaminé non substitué par un groupe ionique ou potentiellement ionique est un composé de formule **(XI)** $H_2N-R_4-NH_2$ dans laquelle R₄ représente un radical alkylène ou d'oxyde d'alkylène qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.
- [0256] Les diamines de formule **(XI)** sont de préférence choisies parmi les alkylènes diamines, telles que l'hydrazine, l'éthylènediamine, la propylènediamine-1,2, la propylènediamine-1,3, la 1,4-butylènediamine, le 1,6-diamino hexane, la pipérazine ; les diamines d'oxyde d'alkylène, telles que la 3-{2-[2-(3-aminopropoxy)éthoxy]-éthoxy}propylamine (également appelée dipropylamine diéthylèneglycol ou DPA-DEG disponible chez Tomah Products, Milton, Wis.), la 2-méthyl-1,5-pentanediamine (Dytec A de DuPont), l'hexane diamine, l'isophorone diamine, la 4,4-méthylènedi-(cyclohexylamine), les éther-amines de la série DPA disponibles chez Tomah Products, Milton, Wis., tel que le dipropylamine propylèneglycol, le dipropylamine di-propylèneglycol, le dipropylamine tripropylèneglycol, le dipropylamine poly(propylène glycol), le dipropylamine éthylèneglycol, le dipropylamine poly(éthylène glycol), le dipropylamine 1,3-propane diol, le dipropylamine 2-méthyl-1,3-propane diol, le dipropylamine 1,4-butane diol, le dipropylamine 1,3-butane diol, le dipropylamine 1,6-hexane diol et le dipropylamine cyclohexane-1,4-diméthanol ; et leurs mélanges.
- [0257] Les composés aminés B₄) peuvent également désigner 1, isophoronediamine, les mélanges de 2, 2,4- et 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, la diéthylènetriamine, le 4,4-diaminodicyclohexylméthane, l'hydrazine hydrate et/ou la diméthylethylènediamine.
- [0258] Selon un mode de réalisation, le composé amine B₄) désigne un composé comportant

une amine primaire et/ou secondaire et un groupe hydroxyle comme la diethanolamine, le 3-amino-1-méthylaminopropane, le 3-amino-1-éthylaminopropane, le 3-amino-1-cyclohexylaminopropane, le 3-amino-1-méthylaminobutane, les alcanolamines comme la N-aminoéthylethanolamine, l'éthanolamine, le 3-aminopropanol, la neopentanolamine.

- [0259] Selon un mode de réalisation, le composé aminé B₄) désigne la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, l'octylamine, la laurylamine, la stéarylamine, l'isononyloxypropylamine, la diméthylamine, la diéthylamine,
- [0260] La dipropylamine, la di-butylamine, la N-méthylaminopropylamine, la diéthyl (méthyl)aminopropylamine, la morpholine, la piperidine,
- [0261] Selon un mode de réalisation particulier, le composé aminé B₄) est choisi parmi le 1,2-ethylenediamine, le bis (4-aminocyclohexyl) méthane, le 1,4-diaminobutane, l'isophoronediamine, l'éthanolamine, la diethanolamine et la diethylenetriamine.
- [0262] Selon une forme préférée de l'invention, lorsque des diamines B₄) sont mises en œuvre dans la préparation des polymères polyuréthanes de latex b), des amines B₃₂) telles que décrites précédemment sont également mises en œuvre.
- [0263] Selon un mode de réalisation, lorsqu'une ou plusieurs amines B₄) sont mises en œuvre, celles-ci comprennent de préférence une ou plusieurs amines de formule (XI).
- [0264] Selon un mode de réalisation particulier, lorsqu'une ou plusieurs amines B₄) sont mises en œuvre dans la préparation du polymère polyuréthane de latex b), la ou les amines B₄) comprennent de préférence une ou plusieurs diamines de préférence de formule (XI), ledit polymère de polyuréthane étant issu en outre de la mise en œuvre d'un ou plusieurs composés hydrophiles B₃₂).
- [0265] Selon une première variante, le polymère polyuréthane de latex b) est formé à partir de :
- B₁₁) de 50 à 95 % en poids, notamment de 60 à 90 % en poids, en particulier de 70 à 85% en poids, notamment de 75 à 80% en poids, d'un polyester polyol B₁₁) tel que défini précédemment, ledit polyester polyol étant par exemple formé à partir d'au moins :
- B₁₁₁) du glycérol ; B₁₁₂) d'un dimère d'acide gras en C₁₈ à C₃₈, en particulier en C₃₄ à C₃₈ et plus particulièrement en C₃₆, par exemple celui commercialisé par la société Croda, sous la référence Pripol®1009, de grade cosmétique ; et B₁₁₃) de l'acide abiétique ou la colophane ;
- B₂) de 5 à 50 % en poids, notamment de 5 à 40 % en poids, en particulier de 10 à 30 % en poids et plus particulièrement de 15 à 20 % en poids, d'au moins un polyisocyanate, en particulier tel que défini précédemment, en particulier d'un diisocyanate tel que le diisocyanate d'isophorone ;et, B₃₁) de 2 à 15 % en poids, en particulier de 3 à 10 % en poids et plus particulièrement de 3 à 5 % en poids, d'au moins un monomère

hydrophile tel que défini précédemment, en particulier d'un unique monomère hydrophile tel que défini précédemment ; les fonctions acides ou basiques dudit monomère hydrophile étant avantageusement, totalement ou partiellement, neutralisées ; ledit monomère hydrophile étant par exemple l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (DMPA) avec les fonctions acides étant avantageusement, totalement ou partiellement, neutralisées, de préférence par une base organique, en particulier par une amine tertiaire telle que la diisopropyléthylamine ; les pourcentages massiques étant définis par rapport au poids total des composants du polymère polyuréthane de latex b).

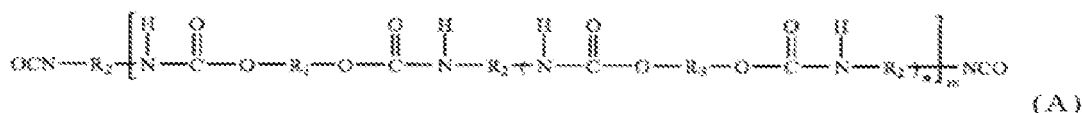
[0266] De préférence, le polymère polyuréthane de latex b) ne comprend pas d'unité monomérique autre que celles dérivées des composants B₁₁), B₂), B₃₁) précités. Autrement dit, selon un mode de réalisation particulier, la somme des teneurs massiques en composants B₁₁), B₂), B₃₁), est égale à 100 %.

[0267] Selon une seconde variante, les polyuréthanes de latex b) sont formés à partir de B₁₂) au moins un diol, B₁₁) éventuellement au moins un polyester polyol (notamment le polyester polyol par réaction entre hexandiol/neopentyl glycol et l'acid adipique), B₂) au moins un polyisocyanate, B₃₂) et B₄) au moins un monomère hydrophile (tel que le sulfonate N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthane de sodium) et au moins un composé aminé.

[0268] Plus particulièrement, le ou les polyuréthanes présents dans les dispersions aqueuses b) utilisables dans la présente invention sont issus de la réaction de :

- au moins un prépolymère de formule (VI) suivante :

[0269] [Chem.16]



(VI)

[0270] Formule (VI) dans laquelle,

- **R₁** représente un radical bivalent d'un composé dihydroxylé,
- **R₂** représente un radical d'un polyisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique,
- **R₃** représente un radical d'un diol à bas poids moléculaire, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes ioniques,
- **n** représente un entier allant de 1 à 5, et
- **m** est supérieur à 1 ;
- au moins un extenseur de chaîne selon la formule **H₂N-R₄-NH₂ (VII)**, dans laquelle R₄ représente un radical alkylène ou d'oxyde d'alkylène qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ; et
- au moins un extenseur de chaîne selon la formule **H₂N-R₅-NH₂ (VIII)**, dans

laquelle R_3 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

- [0271] Parmi les composés dihydroxylés utilisables selon la présente invention, on peut notamment citer les composés ayant deux groupes hydroxy et un poids moléculaire en nombre d'environ 700 à environ 16 000, et de préférence d'environ 750 à environ 5000. A titre d'exemple de composés dihydroxylés ayant un haut poids moléculaire, on peut citer les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés, les polyacétates polyhydroxylés, les polyacrylates polyhydroxylés, les polyesters d'amide polyhydroxylés, les polyalkadiènes polyhydroxylés, les polythioéthers polyhydroxylés et leurs mélanges. De préférence, les composés hydroxylés sont choisis parmi les polyesters de polyol, les polyéthers de polyol, les polycarbonates polyhydroxylés et leurs mélanges.
- [0272] Les polyisocyanates B_2) utilisables selon la présente invention sont notamment choisis parmi les diisocyanates organiques ayant un poids moléculaire d'environ 112 à 1000, et de préférence d'environ 140 à 400.
- [0273] De préférence, les polyisocyanates sont choisis parmi les diisocyanates et plus particulièrement parmi ceux représentés par la formule générale $(VIII)R_2(N=C=O)_2$, dans laquelle R_2 représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent ayant de 5 à 15 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent ayant de 7 à 15 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 15 atomes de carbone.
- [0274] De préférence, (VI) représente un diisocyanate organique. A titre d'exemple de diisocyanates organiques, on peut notamment choisir le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le 1,3-diisocyanatocyclohexane, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, le bis-(4-isocyanato-3-méthyl-cyclohexyl)-méthane, les isomères du diisocyanate de toluène (TDI) tels que le 2,4-diisocyanate de toluène, le 2,6-diisocyanate de toluène et leurs mélanges, le diisocyanate de toluène hydrogéné, le 4,4'-diisocyanate diphenyl méthane et les mélanges avec ses isomères 2,4-diisocyanate de diphenylméthane et éventuellement 2,2'-diisocyanate de diphenylméthane, diisocyanate-1,5 de naphthalène, et leurs mélanges.
- [0275] De préférence, les diisocyanates (VI) sont des diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques, et sont plus préférentiellement choisis parmi le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane

et leurs mélanges.

- [0276] Par « diol à bas poids moléculaire », on entend, selon la présente invention, un diol ayant un poids moléculaire d'environ 62 à 700, et de préférence de 62 à 200. Ces diols peuvent comprendre des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. De préférence, ils ne comprennent que des groupes aliphatiques.
- [0277] De préférence, B₁₂) représente un diol à bas poids moléculaire, ayant plus de 20 atomes de carbones, plus préférentiellement choisi parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propane 1,2-diol, le propane 1,3-diol, le butane 1,4-diol, le butylène 1,3-glycol, le néopentyl glycol, le buthyl-éthyl-propane diol, le cyclohexane diol, le 1,4-cyclohexane diméthanol, l'hexane 1,6-diol, le bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényle)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyle)propane), et leurs mélanges.
- [0278] Les diols à bas poids moléculaire peuvent éventuellement comprendre des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Des exemples de diols à bas poids moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont notamment décrits dans le brevet US 3 412 054. De tels composés sont de préférence choisis parmi l'acide diméthylol butanoïque, l'acide diméthylol propionique, les diols de polycaprolactone contenant un groupe carboxyle et leurs mélanges.
- [0279] Si des diols de poids moléculaire inférieur contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont utilisés, ils sont de préférence utilisés en une quantité telle que moins de 0,30 méq de C(O)OH par gramme de polyuréthane dans la dispersion de polyuréthane sont présents.
- [0280] Le prépolymère est allongé à l'aide de deux familles d'extendeurs de chaîne. La première famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale H₂N-R₄-NH₂ (VII), dans laquelle R₄ représente un radical alkylène ou d'oxyde d'alkylène qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.
- [0281] Les extendeurs de chaîne de formule (VII) sont de préférence choisis parmi les alkylènes diamines, telles que l'hydrazine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la pipérazine ; les diamines d'oxyde d'alkylène, telles que la 3-{2-[2-(3-aminopropoxy)éthoxy]-éthoxy}propylamine (également appelée dipropylamine diéthylèneglycol ou DPA-DEG disponible chez Tomah Products, Milton, Wis.), la 2-méthyl-1,5-pentanediamine (Dytec A de DuPont), l'hexane diamine, l'isophorone diamine, la 4,4-méthylènedi- (cyclohexylamine), les éther-amines de la série DPA disponibles chez Tomah Products, Milton, Wis., tel que le dipropylamine propylèneglycol, le dipropylamine dipropylèneglycol, le dipropylamine tripropylèneglycol, le dipropylamine poly(propylène glycol), le dipropylamine éthylèneglycol, le dipropylamine poly(éthylène glycol), le dipropylamine 1,3-propane diol, le dipro-

pylamine 2-méthyl-1,3-propane diol, le dipropylamine 1,4-butane diol, le dipropylamine 1,3-butane diol, le dipropylamine 1,6-hexane diol et le dipropylamine cyclohexane-1,4-diméthanol ; et leurs mélanges.

- [0282] La deuxième famille d'extendeurs de chaîne correspond aux composés de formule générale $H_2N-R_5-NH_2$ (VIII), dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques. De tels composés ont de préférence un groupe ionique ou potentiellement ionique et deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates. De tels composés peuvent éventuellement comprendre deux groupes réactifs avec les groupes isocyanates et un groupe ionique ou capable de former un groupe ionique.
- [0283] Le groupe ionique ou potentiellement ionique peut de préférence être choisi parmi les groupes ammonium ternaire ou quaternaire ou les groupes convertibles en de tels groupes, un groupe carboxyle, un groupe carboxylate, un groupe acide sulfonique et un groupe sulfonate. La conversion, au moins partielle, des groupes convertibles en sel de groupes ammonium ternaire ou quaternaire peut avoir lieu avant ou pendant le mélange avec de l'eau.
- [0284] Les extendeurs de chaîne de formule (VIII) sont de préférence choisis parmi les diaminosulfonates, comme par exemple le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthane sulfonique (AAS), le sel de sodium de l'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminopropionique, et leurs mélanges.
- [0285] Le polyuréthane utilisable selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre des composés qui sont respectivement situés aux extrémités des chaînes et terminent lesdites chaînes (termateurs de chaîne). De tels composés sont notamment décrits dans les brevets U.S. 7 445 770 et/ou U.S. 7 452 770.
- [0286] De préférence, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane a une viscosité inférieure à 2000 mPa.s à 23°C, plus préférentiellement inférieure à 1500, et mieux encore inférieure à 1000. De manière encore plus préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.
- [0287] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de polyuréthane b) a une teneur en solides (ou matière active, ou matière sèche) sur la base du poids de la dispersion de 20% à 60% en poids, plus préférentiellement de 25% à 55% en poids et mieux encore de 30% à 50% en poids. On entend par là que la teneur en polyuréthane (matière sèche) de la dispersion aqueuse est de préférence de 20% à 60% en poids, plus préférentiellement de 25% à 55% en poids et mieux encore de 30% à 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.
- [0288] De manière également préférée, la dispersion aqueuse de particules de polyuréthane b) a une température de transition vitreuse (T_g) égale ou inférieure à -25 °C, de préférence inférieure à -35 °C, et plus préférentiellement inférieure à -40 °C.

- [0289] Les particules de polyuréthane peuvent avoir un diamètre moyen allant jusqu'à environ 1000 nm, par exemple d'environ 50 nm à environ 800 nm, mieux d'environ 100 nm à environ 500 nm. Ces tailles de particules peuvent être mesurées avec un granulomètre laser (par exemple Brookhaven BI90).
- [0290] A titre d'exemple non limitatif de dispersions aqueuses de polyuréthane, on peut citer celles vendues sous la dénomination Baycusan® par Covestro telles que, par exemple, Baycusan® C1000 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1001 (nom INCI: polyuréthane-34), Baycusan® C1003 (nom INCI: polyuréthane-32), Baycusan® C1004 (nom INCI: polyuréthane-35) et Baycusan® C1008 (nom INCI: polyuréthane-48).
- [0291] Selon une troisième variante, le polymère polyuréthane de latex est issu de :
- B₂) au moins un polyisocyanate aliphatique, araliphatique et/ou cycloaliphatique de préférence choisi parmi HDI, IPDI, H12-MDI et leur mélange ;
 - au moins un polyol de masse molaire moyenne en nombre $M_n > 330$ et < 6000 g/mol, de préférence > 350 et < 5000 g/mol, de préférence B₁₁) au moins un polyester polyol issu de préférence d'au moins un diacide choisi parmi l'acide succinique, l'acide adipique et d'au moins un diol choisi parmi le 1, 6 hexanediol, le 1,4-butanediol et /ou d'au moins le neopentyl glycol, et B₁₂) au moins un polyéther polyol ;
 - éventuellement au moins un composé aminé B₄) comportant au moins deux groupes amino telle que l'éthylènediamine, pouvant réagir avec des fonctions isocyanates,
 - éventuellement au moins un monomère hydrophile B₃) choisi parmi les composés B₃₂) tels que décrits précédemment, en particulier choisis parmi les composés substitués par un groupe ionique acide tel que l'acide 2-(2-aminoéthylamino) éthanesulfonique ou ses sels tels que ses sels de sodium ;
 - éventuellement au moins un alcool comprenant au moins deux fonctions hydroxy B₁₂) et de masse molaire > 62 et < 399 g/mol,
 - e) éventuellement au moins un composé dont une fonction est réactive vis-à-vis des isocyanates,
- [0292] A titre d'exemple non limitatif de dispersions aqueuses de polyuréthane, on peut citer celles vendues sous la dénomination Baycusan® par Covestro telles que, par exemple, Baycusan® eco E1000 (nom INCI: polyuréthane-93), Baycusan® eco E1001 (nom INCI: polyuréthane-99).
- [0293] Particulièrement les latex de polyuréthane b) de l'invention est(sont) choisie(s) parmi les polyuréthanes de noms INCI suivants : polyurethane-32, polyurethane-32, polyurethane-34, polyurethane-35, polyurethane-48, polyurethane-93, et polyurethane-99 et leurs mélanges.

[0294] Selon un mode de réalisation, la quantité totale de la ou des dispersions aqueuses de particules de polyuréthane b) présentes dans la composition C1 ou C1' selon l'invention, est de préférence comprise entre 0,01 % à 60 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 % à 55 % en poids, et mieux encore de 0,2 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0295] Selon un mode de réalisation, la quantité totale de polyuréthane (matière sèche), présent dans la composition C1 ou C1' selon l'invention, est comprise entre 0,01 % et 30 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 % à 28 % en poids, et mieux encore de 0,1 % à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

c) Les corps gras

[0296] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition comprend en outre un ou plusieurs corps gras.

[0297] Par « *corps gras* », on entend, un composé organique insoluble dans l'eau à température ambiante ordinaire (25°C) et à la pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5 % et de préférence à 1 % encore plus préférentiellement à 0,1 %). Ils présentent dans leur structure au moins une chaîne hydrocarbonée comportant au moins 6 atomes de carbone ou un enchaînement d'au moins deux groupements siloxane. En outre, les corps gras sont généralement solubles dans les solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple le chloroforme, l'éthanol, le benzène, l'huile de vaseline ou le décaméthyl cyclopentasiloxane.

[0298] Le ou les corps gras de l'invention sont d'origine naturelle ou synthétique, de préférence naturelle, plus préférentiellement d'origine végétale. Ils sont différents des acides gras car les acides gras salifiés constituent des savons généralement solubles en milieux aqueux.

[0299] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition comprend un ou plusieurs corps gras non liquides à 25 °C et à pression atmosphérique.

La ou les cires

[0300] Selon un mode de réalisation particulier la composition de l'invention comprend une ou plusieurs cires.

[0301] Par « *cire* » on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C et notamment jusqu'à 120 °C.

[0302] En particulier, la ou les cires convenant à l'invention peuvent présenter un point de fusion supérieur ou égal à 45 °C, et en particulier supérieur ou égal à 55 °C.

[0303] La composition selon l'invention comprend de préférence une teneur en cire(s) allant de 0,5 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 1 à 20 %, plus particulièrement de 2 à 15 %.

[0304] Selon une forme particulière de l'invention, la composition de l'invention est solide en particulier anhydre. Elle peut alors se trouver sous forme de stick, on utilisera des micro-cires de polyéthylène sous forme de cristallites de facteur de forme au moins égal à 2 ayant un point de fusion allant de 70 à 110 °C et de préférence 70 à 100 °C, afin de réduire voire supprimer la présence de strates dans la composition solide. Ces cristallites en aiguilles et notamment leurs dimensions peuvent être caractérisées visuellement selon la méthode suivante.

Le ou les composés pâteux

[0305] Selon un mode de réalisation particulier la composition de l'invention comprend un ou plusieurs composés pâteux.

[0306] Par « *composé pâteux* » au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible, présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope, et comportant à la température de 23 °C une fraction liquide et une fraction solide.

[0307] De préférence la composition contient un ou plusieurs corps gras c) qui sont des corps gras liquides à 25°C et pression atmosphérique hydrocarbonés.

[0308] Le ou les corps gras liquides hydrocarbonés sont notamment choisis parmi les hydrocarbures et en C₆-C₁₆ ou à plus de 16 atomes de carbone jusqu'à 60 atomes de carbone, de préférence entre C₆ et C₁₆, et en particulier les alcanes, les huiles d'origine animale, les huiles d'origine végétale, les glycérides ou huiles fluorées d'origine synthétique, les alcools gras, les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras, les silicones. Particulièrement le ou les corps gras liquides sont choisis parmi les huiles non siliconées.

[0309] Il est rappelé qu'au sens de l'invention, les alcools, esters et acides gras présentent plus particulièrement un ou plusieurs groupe(s) hydrocarboné(s), linéaire(s) ou ramifié(s), saturé(s) ou insaturé(s), comprenant 6 à 60 atomes de carbone, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle OH (en particulier de 1 à 4 groupe(s) hydroxyle). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois insaturation(s) de préférence de 1 à 3 double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

[0310] En ce qui concerne les alcanes en C₆-C₁₆, ces derniers sont linéaires ou ramifiés, éventuellement cycliques, de préférence le ou les corps gras c) de l'invention sont choisis parmi les alcanes, linéaires ou ramifiés, en C₈-C₁₄, plus préférentiellement en C₉-C₁₃ encore plus préférentiellement en C₉-C₁₂. A titre d'exemple, on peut citer l'hexane, le décane, l'undécane, le dodécane, le tridécane, les isoparaffines comme l'isohexadécane, l'isodécane ou l'isododécane. Les hydrocarbures linéaires ou ramifiés de plus de 16 atomes de carbone, peuvent être choisis parmi les huiles de paraffine, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que Parléam®.

[0311] Parmi les corps gras liquides hydrocarbonés c) ayant un paramètre de solubilité

global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, on peut citer les huiles, qui peuvent être choisies parmi les huiles naturelles ou synthétiques, hydrocarbonées, éventuellement fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange.

- [0312] Selon un mode de réalisation très avantageux, la composition de l'invention comprend un ou plusieurs corps gras qui est(sont) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s). La ou les huile(s) peu(ven)t être volatile(s) ou non volatile(s).
- [0313] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les corps gras c) sont des huiles hydrocarbonées, linéaires ou ramifiées, qui sont volatiles notamment choisies parmi l'undécane, le décane, le dodécane, l'isododécane, le tridécane, et leur mélange d'huiles différentes, volatiles de préférence comprenant de l'isododécane dans le mélange, ou un mélange d'undécane et de tridécane
- [0314] Selon un autre mode de réalisation particulier le ou les corps gras liquides c) sont un mélange d'une huile hydrocarbonée volatile et d'une huile hydrocarbonée non volatile dont le mélange comprend préférentiellement comme huile volatile dodécane ou l'isododécane.
- [0315] Particulièrement le ou les corps gras c) de l'invention sont un mélange d'alcanes en C₉-C₁₂, de préférence d'origine naturelle, dont les chaînes comprennent de 9 à 12 atomes de carbone, de préférence des alcanes linéaires ou ramifiés, en C₉-C₁₂. Ce mélange est notamment connu sous le nom INCI C₉-C₁₂ ALCANE, CAS 68608-12-8, VEGELIGHT SILK® commercialisé par BioSynthIs. Ce mélange d'huiles volatile biodégradable, volatile obtenu à partir d'huile de coco (viscosité est de 0.9-1.1 cSt (40 °C) et un point éclair à 65 °C)
- Selon un mode de réalisation, la composition C1 ne contient que des huiles liquides à 25°C et pression atmosphérique.
- Selon un autre mode de réalisation, la composition C1 contient au moins 80% d'huiles liquides à 25°C et pression atmosphériques hydrocarbonnées de préférence volatiles plus préférentiellement choisies parmi l'isodécane, le décane, le Cetiol UT®, le VEGELIGHT SILK®.
- Selon un autre mode de réalisation, la composition C1 peut comprendre des huiles volatiles et non volatiles notamment dans une proportion huiles volatiles/huiles non volatiles supérieure ou égale à 4.
- Selon un autre mode de réalisation, la composition C1 contient de 0 à 10% d'huiles siliconées, de préférence de 0 à 5% d'huiles siliconées.
- [0316] Comme huiles siliconées volatiles, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment, celles ayant une viscosité inférieure ou égale à 8 centistokes (cSt) ($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant, notamment, de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant, éventuellement, des

groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer, notamment, les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

[0317] Comme huiles siliconées non volatiles, on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, linéaires ou cycliques; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupes alkyle, alcoxy et/ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupes ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenyl siloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényl éthyl triméthyl-siloxysilicates et les huiles silicones pentaphénylées.

[0318] L'huile hydrocarbonée peut être choisie parmi :

- * les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₄ comme les isoalcanes en C₈-C₁₄ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls,

- les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO 2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges ainsi que les mélanges de *n*-undécane (C₁₁) et de *n*-tridécane (C₁₃) Cetiol Ultimate® de la société BASF.

- * les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle

- * les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat, de noix de coco ; le beurre de karité ; ou

encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810[®], 812[®] et 818[®] par la société Dynamit Nobel,

* les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

* les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam [®], le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges,

* les esters comme les huiles de formule $R^1C(O)-O-R^2$ dans laquelle R^1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R^2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R^1 + R^2$ soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol, plus préférentiellement les esters d'acide gras linéaire ou ramifié en C_8-C_{10} et d'alcool gras en $C_{12}-C_{18}$ linéaire ou ramifié seuls ou en mélange avec des alcanes issus de l'hydrogénation / réduction complète d'acides gras issus d'huile de Cocos Nucifera (Noix de coco) particulièrement le dodécane ou les mélanges de cococaprylate / caprate avec dodécane, on peut citer ceux de nom INCI coconut alcanes (and) Coco-caprylate / caprate commercialisés sous le nom de VEGELIGHT 1212LC[®] par Grant Industries.

* les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol.

[0319] En particulier, la composition comprend au moins un corps gras liquide hydrocarboné c) choisi parmi :

- les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, de macadamia, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de maïs, d'arara, de coton, d'abricot, d'avocat, de jojoba, d'olive, de coco ou de germes de céréales ;

- les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, notamment 6 à 30 atomes de carbone ; et notamment l'isononanoate d'isononyl ;

et plus particulièrement les esters de formule $R^d-C(O)-O-R^e$ dans laquelle R^d représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R^e représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates, les myristates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle et le myristate d'isopropyle ; plus préférentiellement les esters de formule $R^d-C(O)-O-R^e$ dans laquelle R^d représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 8 à 10 atomes de carbone et R^e représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 12 à 18 atomes de carbone ;

- les hydrocarbures et notamment les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, volatils ou non volatils, tels que les isoparaffines en C_5-C_{60} , éventuellement volatiles tels que l'undécane, le dodécane, l'isododécane, tridécane le Parléam (polyisobutène hydrogéné), l'isohexadécane, le cyclohexane, ou les 'ISOPARS', et leur mélange; ou bien les alcanes issus de l'hydrogénation / réduction complète de mélanges d'acides gras issu d'huile de Cocos Nucifera (Noix de coco) tel que le dodécane, le mélange d'alcanes en C_9-C_{12} , dont les chaînes comprennent de 9 à 12 atomes de carbone, de préférence des alcanes linéaires ou ramifiés, en C_9-C_{12} en particulier comprenant le dodécane ou bien les huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné ;
- les éthers ayant 6 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones ayant 6 à 30 atomes de carbone ;
- les monoalcools gras aliphatiques ayant 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupe de substitution, tels que l'alcool oléique, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol, l'octyldodécanol et l'alcool linoléique ;
- les polyols ayant 6 à 30 atomes de carbone, tels que l'hexylène glycol; et
- leurs mélanges, tels que les mélanges d'esters d'acide gras linéaire ou ramifié en C_8-C_{10} et d'alcool gras en $C_{12}-C_{18}$ et d'alcanes issus de l'hydrogénation / réduction complète de mélanges d'acides gras issu d'huile de Cocos Nucifera (Noix de coco) en particulier dodécane tels que les mélanges de cococaprylate / caprate et de dodecane, on peut citer ceux de nom INCI coconut alkanes (and) Coco-caprylate / caprate commercialisés sous le nom de VEGELIGHT 1212LC® par Grant Industries ; ou les mélanges d'alcanes en C_9-C_{12} , dont les chaînes comprennent de 9 à 12 atomes de carbone, de préférence des alcanes linéaires ou ramifiés, en C_9-C_{12} en particulier comprenant le dodécane, on peut citer le mélange d'huile de nom INCI C9-12 ALKANE, VEGELIGHT SILK® commercialisé par BioSynthIs .

[0320] De préférence, la composition de l'invention comprend au moins un corps gras liquide hydrocarboné c) choisi parmi :

- les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides,

- les esters de formule $R^d-C(O)-O-R^e$ dans laquelle R^d représente le reste d'un acide gras supérieur comportant 7 à 19 atomes de carbone et R^e représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement les esters de formule $R^d-C(O)-O-R^e$ dans laquelle R^d représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 8 à 10 atomes de carbone et R^e représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 12 à 18 atomes de carbone ;
- les alcanes linéaires ou ramifiés en C_8-C_{60} , volatiles ou non volatiles tels que l'isododécane et les alcanes issus de l'hydrogénation / réduction complète de mélanges d'acides gras issu d'huile de Cocos Nucifera (Noix de coco) en particulier dodécane ;
- les alcanes cycliques, non aromatiques, en C_5-C_{12} ; volatiles ou non volatiles ;
- les éthers ayant 7 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones ayant 8 à 30 atomes de carbone ;
- les monoalcools gras aliphatiques ayant 12 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupe de substitution, et
- leurs mélanges.

- [0321] Avantageusement, le ou les corps gras c) de l'invention notamment liquides sont apolaires i.e. formés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.
- [0322] Le ou les corps gras liquides hydrocarbonés sont de préférence choisis parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, en particulier volatiles, plus particulièrement les huiles apolaires, décrites précédemment.
- [0323] Préférentiellement le ou les corps gras c) de l'invention, notamment liquides sont choisis parmi les alcanes tels que le dodécane, le décane, l'isododécane, les alcools gras tels que l'octyldodecanol, les esters tels que l'isononanoate d'isononyle, le Cococaprylate / caprate et leurs mélanges, plus préférentiellement les alcanes.
- [0324] Plus particulièrement le ou les corps gras c) de l'invention, notamment liquide sont choisis parmi les alcanes en C_6-C_{16} , linéaires ou ramifiés, de préférence en C_8-C_{14} , plus préférentiellement en C_9-C_{13} encore plus préférentiellement en C_9-C_{12} , et encore plus préférentiellement les alcanes sont volatiles. Plus particulièrement le ou les corps gras liquides iii) de l'invention sont volatiles et choisis parmi l'undécane, le décane, le dodécane, l'isododécane, tridécane, et leur mélange comprenant notamment du dodécane, de l'isododécane ou un mélange d'undécane et de tridécane.
- [0325] Préférentiellement, le ou les corps gras c) de l'invention, notamment liquides sont l'isododécane.
- [0326] Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention le ou les corps gras c) de l'invention notamment liquide(s) est(sont) un mélange d'huile(s) non volatile(s) et d'huile(s) volatile(s) de préférence le mélange comprend l'isododécane l'undécane, le dodécane, l'isododécane, tridécane, plus préférentiellement l'isododécane comme huile volatile. Comme mélange huile volatile et non volatile on peut citer le mélange

d'isododécane et d'isononanoate d'isononyle ou le mélange isododécane avec isononanoate d'isononyle.

- [0327] Plus préférentiellement lorsque le ou les corps gras sont un mélange d'huile volatile et non volatile, la quantité en huile volatile est supérieure à la quantité en huile non volatile
- [0328] En particulier dans le mélange l'huile non volatile est une huile silicone phénylée de préférence choisie parmi les huiles silicones pentaphénylées.
- [0329] Avantageusement, la composition comprend un ou plusieurs corps gras, notamment liquides à 25 °C et à pression atmosphérique, de préférence une ou plusieurs huiles, en une teneur allant de 2 à 99,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 à 90 % en poids, de préférence allant de 10 à 80 % en poids, de préférence allant de 20 à 80 % en poids.
- [0330] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition C1 ou C1' selon l'invention comprend c) un ou plusieurs corps gras notamment liquides à 25 °C et à pression atmosphérique, e) de l'eau et d) un ou plus plusieurs tensio-actifs.
Les tensioactifs
- [0331] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition comprend en outre d) un ou plusieurs tensioactif(s) de préférence non ionique(s), ionique(s) ou leurs mélanges.
- [0332] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne comprend pas de tensioactif.
- [0333] Par « *tensioactif* » on entend un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Le ou les tensioactifs d) sont des molécules amphiphiles, qui présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) qui est apolaire, l'autre hydrophile (miscible ou soluble dans l'eau) est polaire. La partie lipophile est généralement une chaîne grasse, et l'autre partie miscible à l'eau est polaire, et/ou protique.
- [0334] Par « *ionique* » on entend anionique, cationique, amphotère, ou zwitterionique.
- [0335] Par « *chaîne grasse* », on entend une chaîne hydrocarbonée comprenant plus de 6 atomes, de préférence entre 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou non.
- [0336] Selon un premier mode de réalisation particulier, la composition de l'invention contient d) au moins un tensioactif non-ionique, siliconé ou non siliconé.
- [0337] Parmi les tensioactifs non ioniques selon l'invention on peut citer, seuls ou mélanges, les alcools gras, les alpha-diols, les alkylphénols ces 3 types composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés, et ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 22 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements

glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkylglucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes de (C₁₀-C₁₄)alkylamines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

[0338] Plus particulièrement, le tensioactif ou les tensioactifs de l'invention sont choisis parmi les tensioactifs non ioniques en particulier choisis parmi : i) les alcools gras (poly)éthoxylés ; ii) les alcools gras (poly)glycérolés ; et iii) les alkylpolyglycosides (APG).

[0339] En ce qui concerne les alkylpolyglycosides, ces composés sont bien connus et peuvent être plus particulièrement représenté par la formule $\mathbf{R'_1O-(R'_2O)_t' (G')_{v'}}$ dans laquelle :

- $\mathbf{R'_1}$ représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié comportant environ de 8 à 24 atomes de carbone, un radical alkylphényle dont le radical alkyle linéaire ou ramifié comporte de 8 à 24 atomes de carbone ;
- $\mathbf{R'_2}$ représente un radical alkylène comportant environ de 2 à 4 atomes de carbone ;
- $\mathbf{G'}$ représente un motif sucre comportant de 5 à 6 atomes de carbone ;
- $\mathbf{t'}$ désigne un entier compris inclusivement entre 0 et 10, de préférence entre 0 et 4, de préférence entre 0 et 4 ; et
- $\mathbf{v'}$ désigne un entier compris inclusivement 1 et 15.

[0340] Des alkylpolyglycosides préférés selon la présente invention sont des composés de formule (V) dans laquelle $\mathbf{R_1}$ désigne plus particulièrement un radical alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone, $\mathbf{t'}$ désigne une valeur allant de 0 à 3 et plus particulièrement encore égale à 0, $\mathbf{G'}$ peut désigner le glucose, le fructose ou le galactose, de préférence le glucose. Le degré de polymérisation, i.e. la valeur de $\mathbf{v'}$ dans la formule (V), peut aller de 1 à 15, de préférence de 1 à 4. Le degré moyen de polymérisation est plus particulièrement compris entre 1 et 2 et encore plus préférentiellement de 1,1 à 1,5.

[0341] Les liaisons glycosidiques entre les motifs sucre sont de type 1-6 ou 1-4 et de préférence 1-4.

[0342] Les alcools gras (poly)éthoxylés convenant à la mise en œuvre de l'invention sont plus particulièrement choisis parmi les alcools comportant de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 22 atomes de carbone.

- [0343] Les alcools gras (poly)éthoxylés présentent plus particulièrement un ou plusieurs groupes hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués, en particulier par un ou plusieurs groupements hydroxyle (en particulier 1 à 4). S'ils sont insaturés, ces composés peuvent comprendre une à trois double-liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.
- [0344] Les alcools gras (poly)éthoxylés sont plus particulièrement les alcools gras comportant de 8 à 22 atomes de carbone et oxyéthylénés par 1 à 30 moles d'oxyde d'éthylène (1 à 30 OE). Parmi eux, on peut citer plus particulièrement l'alcool laurique 2 OE, l'alcool laurique 3 OE, l'alcool décylque 3 OE, l'alcool décylque 5 OE et l'alcool oléique 20 OE.
- [0345] On peut utiliser aussi des mélanges de ces alcools gras (poly)oxyéthylénés.
- [0346] Préférentiellement, les tensioactifs non ioniques sont choisis parmi les (C₆-C₂₄)alkyl(poly)glycosides, et plus particulièrement les (C₈-C₁₈)alkyl(poly)glycosides, les esters d'acides gras en C₈-C₃₀ du sorbitane éthoxylés, les alcools gras en C₈-C₃₀ polyéthoxylés, les esters d'acides gras en C₈-C₃₀ polyoxyéthylénés, ces composés ayant de préférence 2 à 150 moles d'oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.
- [0347] Parmi les tensioactifs non-ioniques on utilise de préférence les alkyl C₆-C₂₄ polyglucosides et les alcools gras (poly)éthoxylés et on utilise plus particulièrement les alkyl C₈-C₁₆ polyglucoside.
- [0348] La quantité totale de tensioactifs non ioniques va de préférence de 0,01 % et 60 % en poids par rapport au poids total de la composition de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et plus particulièrement de 2 à 10 % en poids rapportée au poids total de la composition de l'invention.
- [0349] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs ioniques.
- [0350] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs cationiques. Ils sont avantageusement choisis parmi les sels d'amines grasses primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement polyoxyalkylénées; les sels d'ammonium quaternaire, et leurs mélanges.
- [0351] Comme sels d'ammonium quaternaire, on peut notamment citer les sels d'ammonium quaternaire de formule **R₈R₉R₁₀R₁₁N⁺, Q⁻** dans laquelle les groupes **R₈ à R₁₁**, identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe aromatique tel que aryle ou alkylaryle, au moins l'un des groupes **R₈ à R₁₁** comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone; les groupes aliphatiques linéaires ou ramifiés pouvant comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, ces hétéroatomes étant non adjacents et les halogènes ; et **Q⁻** est un contre ion anionique notamment choisi parmi les i) halogénures tels que bromures, chlorures, iodures,

fluorures, ii) phosphates, iii) acétates, iv) lactates, v) alkyl(C₁-C₄)sulfates, vi) alkyl(C₁-C₄)sulfonates et vii) alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonates.

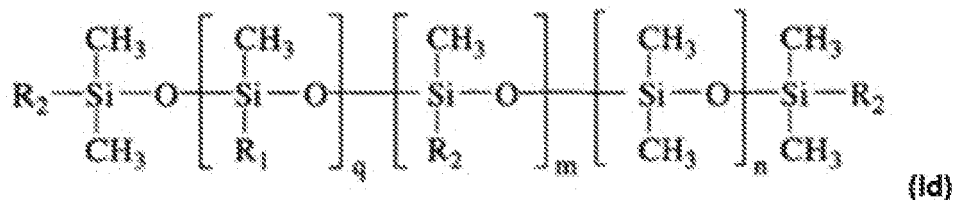
- [0352] On peut notamment citer les halogénures, notamment les chlorures, de tétraalkylammonium comme les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium dans lesquels le groupe alkyle comporte de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier de 14 à 20 atomes de carbone tels que les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium (chlorure de cetrimonium), de benzyldiméthylstéarylammonium. On peut également citer les halogénures, et notamment les chlorures, de palmitylamidopropyltriméthylammonium ou de stéaramidopropyl-diméthyl-(myristylacétate)-d'ammonium; notamment le produit commercialisé sous la dénomination CERAPHYL® 70 par la société VAN DYK.
- [0353] Le contre ion anionique Q⁻ est de préférence un halogénure, de préférence chlorure, bromure ou iodure, un alkyl(C₁-C₄)sulfate, un alkyl(C₁-C₄)sulfonate ou un alkyl(C₁-C₄)aryl-sulfonate, un méthanesulfonate, un phosphate, un nitrate, un tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel qu'un acétate ou un lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester. Le contre ion anionique Q⁻ est plus particulièrement un chlorure, un méthylsulfate ou un éthylsulfate.
- [0354] La composition selon l'invention peut contenir par exemple un mélange de sels de mono-, di- et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester. On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180. On peut également utiliser le chlorure de béhénylhydroxypropyltriméthylammonium, par exemple, proposé par la société KAO sous la dénomination Quartamin BTC 131.
- [0355] De préférence, les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester contiennent deux fonctions esters.
- [0356] De préférence, le ou les tensioactifs sont cationiques et sont choisis parmi les sels de cétyltriméthylammonium, de béhényltriméthylammonium, de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium et leurs mélanges ; et plus particulièrement parmi le chlorure ou le méthosulfate de béhényltriméthylammonium, le chlorure ou le méthosulfate de cétyltriméthylammonium, le chlorure ou le méthosulfate de dipalmitoyléthylhydroxyéthylméthylammonium et leurs mélanges.
- [0357] Plus préférentiellement, le ou les tensioactifs cationiques selon l'invention sont choisis parmi les sels de d'alkyltriméthylammonium dont le groupe alkyle renferme de 12 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone et plus particulièrement les sels de béhényltriméthylammonium, les sels de cetrimonium et en particulier le chlorure de cétyltriméthylammonium, le chlorure de béhényltriméthylammonium ou leurs mélanges en toutes proportions.

- [0358] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs anioniques.
- [0359] On entend par «*tensioactif anionique*», un tensioactif ne comportant à titre de groupements ioniques ou ionisables que des groupements anioniques. Ces groupements anioniques sont choisis de préférence parmi les groupements $-C(O)OH$, $-C(O)O^-$, $-SO_3H$, $-S(O)_2O^-$, $-OS(O)_2OH$, $-OS(O)_2O^-$, $-P(O)OH_2$, $-P(O)_2O^-$, $-P(O)O_2^-$, $-P(OH)_2$, $=P(O)OH$, $-P(OH)O^-$, $=P(O)O^-$, $=POH$, $=PO^-$, les parties anioniques comprenant un contre ion cationique tel que ceux issus d'un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, ou d'une amine ou d'un ammonium.
- [0360] A titre d'exemples de tensioactifs anioniques utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates, les alkylsulfonates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alpha-oléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamide-sulfosuccinates, les alkylsulfo-acétates, les acylsarcosinates, les acylglutamates, les alkylsulfosuccinamates, les acyliséthionates et les N-acyltaurates, les sels de monoesters d'alkyle et d'acides polyglycoside-polycarboxyliques, les acyl-lactylates, les sels d'acides D-galactoside-uroniques, les sels d'acides alkyl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl aryl éther-carboxyliques, les sels d'acides alkyl amidoéther-carboxyliques, et les formes non salifiées correspondantes de tous ces composés, les groupes alkyle et acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant un groupe phényle.
- [0361] Ces composés peuvent être oxyéthylénés et comportent alors de préférence de 1 à 50 motifs oxyde d'éthylène.
- [0362] Parmi les tensioactifs anioniques on préfère utiliser les alkyl(C_6-C_{24})sulfates, les alkyl(C_6-C_{24})éthersulfates comprenant de 2 à 50 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés.
- [0363] En particulier, on préfère utiliser les alkyl($C_{12}-C_{20}$)sulfates, les alkyl($C_{12}-C_{20}$)éthersulfates comprenant de 2 à 20 motifs oxyde d'éthylène, notamment sous forme de sels de métaux alcalins, d'ammonium, d'aminoalcools, et de métaux alcalino-terreux, ou un mélange de ces composés. Mieux encore, on préfère utiliser le lauryl éther sulfate de sodium en particulier ceux à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène. Plus préférentiellement les alkyl($C_{12}-C_{20}$)sulfates tels que le laurylsulfate de métal alcalin tel que de sodium.
- [0364] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs amphotères ou zwitterioniques. Les tensioactifs amphotères sont notamment des dérivés d'amines aliphatiques secondaire ou tertiaire, éven-

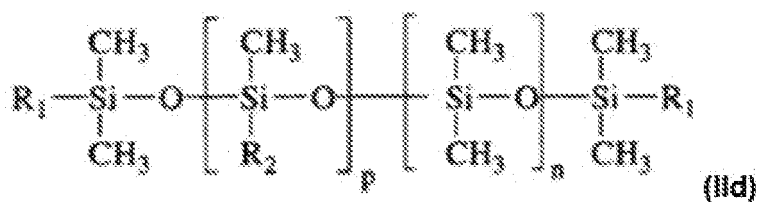
tuellement quaternisées, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone, lesdits dérivés d'amines contenant au moins un groupe anionique tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut citer en particulier les alkyl(C_8-C_{20})bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_3-C_8)bétaïnes et les alkyl(C_8-C_{20})-amidalkyl(C_6-C_8)sulfobétaïnes.

- [0365] Parmi les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques cités ci-dessus, on utilise de préférence les alkyl(C_8-C_{20})bétaïnes tel que la cocobétaïne, les alkyl(C_8-C_{20})amidoalkyl(C_3-C_8)bétaïnes tel que la cocamidopropylbétaïne, et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le ou les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques sont choisis parmi la cocamidopropylbétaïne et la cocobétaïne.
- [0366] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les tensio-actifs possèdent un HLB élevé i.e. supérieur à 10, de préférence supérieur à 15.
- [0367] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les tensio-actifs possèdent un HLB ou faible i.e. inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement compris entre 1 et 6.
- [0368] Par « *HLB* » ou Hydrophilic-Lipophilic Balance on entend une valeur d'équilibre hydrophile/lipophile, selon la définition de WC Griffin (Classification of Surface-Active Agents by HLB, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 1, 311 (1949)). Il est possible de calculer le HLB par la méthode classique de JT Davies (Davies JT, *A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity* (1957): 426-438).
- [0369] De préférence le ou les tensio-actifs de l'invention sont choisis parmi :
- les N-lauroyl sarcosinates de métaux alcalins ou alcalino terreux tel que sodium
 - les laureth sulfates de métaux alcalins ou alcalino terreux tel que sodium
 - les halogénures de bécényl triméthylammonium de préférence chlorure
 - les halogénures de cetrimonium de préférence chlorure
 - les dodécyl sulfates de métaux alcalins ou alcalino terreux tels que sodium
 - les N-cocoyl glycinates de métaux alcalins ou alcalino terreux tels que sodium
- et le ou les tensio-actifs non ioniques sont choisis parmi :
- les alcools lauriques polyoxyéthylénés 4 OE et/ou 23 OE (laureth-23 et/ou laureth-4)
 - le monopalmitate de sorbitane polyoxyéthyléné (20OE) et
 - le polyglycéryl-4-isostéarate (PG4-isostéarate).
- Plus préférentiellement le PG4-isostéarate.

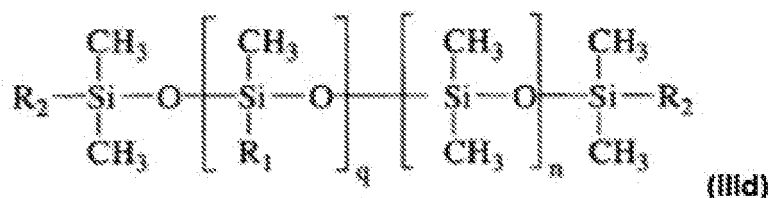
- [0370] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les tensioactifs sont un mélange de tensio-actifs non ioniques dans des ratios tels que le HLB du mélange est un HLB élevé, préférence les tensio-actifs non ioniques sont choisis parmi le polyglyceryl-4 isostéarate, les alcools lauriques polyoxyéthylénés 4 OE et/ou 23 OE (laureth-23 et/ou laureth-4) et le monopalmitate de sorbitane polyoxyéthyléné (20OE)
- [0371] De préférence, le ou les tensioactifs compris dans la composition de l'invention est un seul type de tensioactifs de préférence non ionique.
- [0372] Par tensio-actif non-ionique on entend de préférence le LAURETH-23, le LAURETH-4, le monopalmitate de sorbitane oxyethylene (20 OE), le polyglycéryl-4-isostéarate.
- [0373] A titre d'exemple de tensio-actifs non-ioniques de HLB élevé, on peut citer par exemple : le monopalmitate de sorbitane oxyethylene (20OE), le Laureth-23.
- [0374] Préférentiellement les tensio-actifs de l'invention sont non-ioniques et de HLB faible, on peut citer par exemple le laureth-4, le polyglyceryl-4-isostéarate, plus préférentiellement le PG4-isostéarate.
- [0375] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs siliconés.
- [0376] La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs siliconés. Les tensioactifs siliconés peuvent être hydrosolubles, spontanément hydrodispersibles ou non hydrosolubles. De préférence, ils sont hydrosolubles ou spontanément hydrodispersibles.
- [0377] De préférence les tensioactifs siliconés sont oxyalkylénés, de préférence oxyéthylénés.
- [0378] La composition peut comprendre des tensio actifs siliconés. Les tensioactifs siliconés peuvent être choisis parmi les composés de formules **(Id)**, **(IIId)**, **(IIIId)**, **(IVd)** et **(Vd)** suivantes :
- [0379] [Chem. 17] :



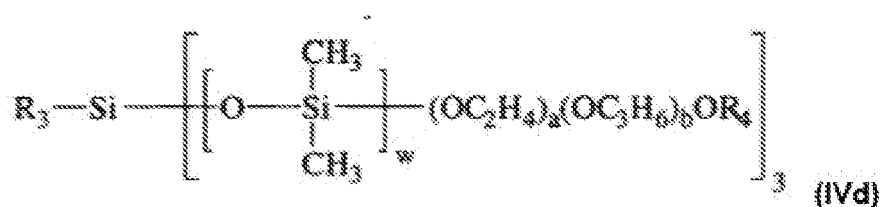
- [0380] [Chem. 18] :



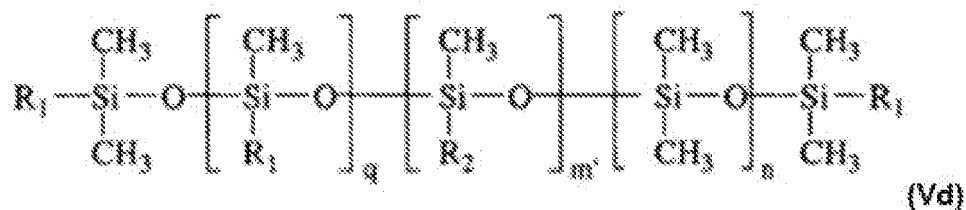
[0381] [Chem. 19] :



[Chem. 20] :



[Chem. 21] :



Formules (Id) à (Vd) dans lesquelles :

- **R₁**, identique ou différent, représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀, ou un radical phényle ;
- **R₃** et **R₄**, identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₁₂, de préférence un radical méthyle ;
- **R₂**, identique ou différent, représente un groupement $-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{a'}-(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})_{b'}-\text{R}_5$ ou bien $-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{a'}-\text{R}_5$ dans lesquels a' varie de 0 à 50 ; b' varie de 0 à 50 et $a'+b'$ est supérieur ou égal à 1 ; c varie de 0 à 4 ; et
- **R₅**, identique ou différent, est choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 12 atomes de carbone; un groupe alcoxy linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone; un groupe acyle linéaire ou ramifié, comportant de 2 à 12 atomes de carbone; un groupe hydroxyle, un groupe $-\text{SO}_3\text{M}$, un groupe $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_6$ ou $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}_6$, un groupe aminoalcoxy en C₁-C₆ éventuellement substitué sur l'amine par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement

hydroxyle; un groupe aminoacyle en C₂-C₆ éventuellement substitué sur l'amine par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle; un groupe -NHCH₂CH₂COOM, un groupe -N(CH₂CH₂COOM)₂; un groupe aminoalkyle en C₁-C₁₂, éventuellement substitué sur l'amine et sur la chaîne alkyle par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, un groupe carboxyacyle en C₁-C₃₀, un groupe phosphono éventuellement substitué par un ou deux groupes aminoalkyle en C₁-C₁₂ substitués, un groupe -CO(CH₂)_dCOOM, un groupe -OCO-CHR₇(CH₂)_dCOOM, un groupe -NHCO(CH₂)_dOH, un groupe ammonium -NH₃Y ; dans lesquels M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, ou un contre ion cationique tel que un métal alcalin ou alcalino terreux comme Na, K, Li, NH₄ ou une amine organique ; R₆ désigne un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀; R₇ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe SO₃M; d varie de 1 à 10; et Y représente un contre ion anionique tel qu'un halogénure (chlorure, bromure), un sulfate, ou un carboxylate (acétate, lactate, citrate);

- m varie de 0 à 20 ; m' varie de 1 à 20 ; n varie de 0 à 500 ; p varie de 1 à 50 ;
- q varie de 0 à 20 ; w varie de 1 à 100 ;
- a varie de 0 à 50 ; b varie de 0 à 50; et a+b est supérieur ou égal à 1, dans la formule (IVb).

[0382] On peut notamment citer les tensioactifs siliconés vendus sous les dénominations commerciales FLUID DC193 et DC5225C par la société DOW CORNING, SILWET® L 77 par la société OSI et MAZIL ® 756 par la société MAZER PPG.

[0383] De préférence, le tensioactif siliconé est un mélange de silicones comprenant des greffons hydrophiles. Il est constitué préférentiellement par un mélange de polydiméthylsiloxane oxyéthyléné (OE) oxypropyléné (OP) (18 OE/18 OP), de cyclopentadiméthylsiloxane et d'eau (10/88/2) tel que le produit commercialisé sous le nom de Dow Corning 5225C Formulation Aid par la société DOW CORNING.

[0384] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les tensioactifs sont siliconés éventuellement poly alkoxylés notamment polyglycérolés (PEG) et/ou sont en mélange avec un ou plusieurs tensioactifs non ioniques notamment poly alkoxylés tels que polyglycérolés polyéthylène glycol (PEG) ou polypropylène glycol (PPG).

[0385] La composition selon l'invention peut comprendre les tensioactifs siliconés en une quantité allant de 0,01 % à 30 % en poids, notamment de 0,1 % à 20 % en poids, particulièrement compris entre 1 % et 10 % en poids, mieux entre 2 % et 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0386] Plus particulièrement la composition de l'invention comprend d) un ou plusieurs tensioactifs en particulier non ioniques, siliconés ou non, de préférence choisis parmi :

- i. les alcools gras,
- ii. les alpha-diols,
- iii. les alkylphénols,

ces 3 types composés étant poly(C₁-C₆)alkoxylé (polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés), et ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 22 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30 ; notamment

- les esters d'acides gras en C₈-C₃₀ d'alcool d'alcool gras en C₈ à C₂₂ polyéthoxylés, polypropoxylés, polyglycérolés et/ou polyéthylèneglycol tel que le PG4-isostéarate, et
- les alkylpolyglycosides (APG),
- i. les tensioactifs siliconés éventuellement polyalkoxylés notamment polyglycérolés (PG) et/ou en mélange avec un ou plusieurs tensioactifs non ioniques notamment poly alkoxylés tels que polyglycérolés (PEG), tel que PEG-siliconé comme le polymethylcetyl dimethyl methylsiloxane oxyethylene, ou le mélange CETYL PEG / PPG-10 / 1 DIMETHICONE.

[0387] On peut citer PEG-siliconé tel que le polymethylcetyl dimethyl methylsiloxane oxyethylene, ou le mélange CETYL PEG / PPG-10 / 1 DIMETHICONE vendu par exemple par la société EVONIK GOLDSCHMIDT sous le nom ABIL EM 90.

[0388] Le ou les tensioactif(s) représente(nt) au total particulièrement de 0,01 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et encore plus préférentiellement de 1 % à 10 % en poids, mieux entre 1 % et 5 % en poids de la composition.

De l'eau

[0389] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition C1 comprend e) de l'eau.

[0390] Selon un mode de réalisation particulier, la composition C1 ou C1' contient e) de l'eau, d) éventuellement un ou plusieurs tensioactifs tels que définis précédemment et c) moins de 10% en poids de corps gras par rapport au poids total de la composition, de préférence moins de 5% en poids de corps gras, plus préférentiellement moins de 2% en poids de corps gras et encore plus préférentiellement ladite composition C1 est exempte de corps gras c).

L'eau convenant à l'invention peut être l'eau du robinet, l'eau distillée, eau de source, une eau florale, telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.

[0391] Selon un mode de réalisation la composition C1 ou C1' de l'invention comprend e) de l'eau et au moins un corps gras c) , en particulier dans un ratio entre la masse d'eau et

la masse de corps gras c) inférieure à 1, de préférence inférieure à 0,9, plus préférentiellement inférieure à 0,9 tel que compris entre 0,5 et 0,8 .

[0392] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la composition C1 ou C1' comprend majoritairement en poids de l'eau vs. la quantité en corps gras.

Forme de la composition :

[0393] Selon un mode de réalisation de l'invention la composition comprend une phase aqueuse. La composition est notamment formulée en lotions aqueuses ou en émulsions eau-dans-huile, huile-dans-eau, ou en émulsion multiple (émulsion triple huile-dans-eau-dans-huile ou eau-dans-huile-dans-eau (de telles émulsions sont connues et décrites par exemple par C. FOX dans « *Cosmetics and Toiletries* » - November 1986 - Vol 101 - pages 101-112).

[0394] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition est une émulsion directe i.e. de type huile dans eau ou Oil in water O/W. La quantité en huile en poids est de préférence inférieure à 40 % dans l'émulsion inverse de préférence inférieure à ou égale à 35 %, plus particulièrement inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0395] Plus particulièrement dans l'émulsion directe la quantité en eau est supérieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement supérieure ou égale à 45 %, préférentiellement supérieure ou égale à 50 %.

[0396] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la composition de l'invention est une émulsion inverse i.e. de type eau dans huile ou water in oil W/O. La quantité en huile en poids est de préférence supérieure à 30 % dans l'émulsion inverse, de préférence supérieure à 40 %, plus préférentiellement supérieure ou égale à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition. Plus particulièrement dans l'émulsion inverse la quantité en eau est inférieure à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence inférieure ou égale à 35 % en poids,.

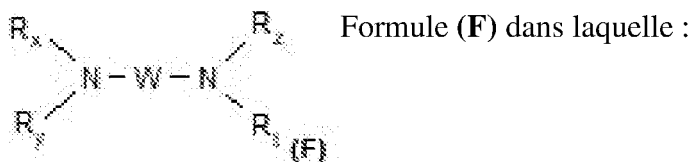
[0397] La composition selon l'invention a de préférence un pH allant de 3 à 9 selon le support choisi.

[0398] Selon un mode particulier de l'invention le pH de la ou des compositions est neutre voire légèrement acide. De préférence le pH de la composition se situe entre 6 et 7. Le pH de ces compositions peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en cosmétique ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

[0399] Par « *agent alcalinisant* » ou « *base* » on entend un agent permettant d'augmenter le pH de la composition dans lequel il se trouve. L'agent alcalinisant est une base de Bronsted, de Lowry ou de Lewis. Il peut être minéral ou organique. Particulièrement le dit agent est choisi parmi a) l'ammoniaque, b) (bi)carbonate, c) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés d) les éthylènediamines

oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, e) les amines organiques, f) les hydroxydes minéraux ou organiques, g) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, h) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'hystidine, et i) les composés de formule (F) suivante :

[0400] [Chem. 22] :



- **W** est un radical divalent alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR_u;
- **R_x, R_y, R_z, R_u**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₁-C₆.

[0401] On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (F), le 1,3 diaminopropane, le 1,3 diamino 2-propanol, la spermine, la spermidine.

[0402] Par « *alcanolamine* » on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₈ porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

[0403] Parmi les hydroxydes minéraux ou organiques, on peut citer ceux choisis parmi a) les hydroxydes d'un métal alcalin, b) les hydroxydes d'un métal alcalino-terreux, comme les hydroxydes de sodium ou de potassium, c) les hydroxydes d'un métal de transition, d) les hydroxydes des lanthanides ou des actinides, les hydroxydes d'ammoniums quaternaires et l'hydroxyde de guanidinium. Les hydroxydes minéraux ou organiques a) et b) étant les préférés.

[0404] Parmi les agents acidifiants des compositions utilisées dans l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0405] Les agents alcalinisants et les agents acidifiants tels que définis précédemment représentent de préférence de 0,001 % à 20 % en poids du poids de composition les contenant. Plus particulièrement de 0,005 % à 8 % en poids de la composition.

[0406] Selon un mode particulier de l'invention la composition comprend une quantité d'eau inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0407] Avantageusement, la composition selon l'invention comprend un milieu physiologiquement acceptable. En particulier la composition est une composition cosmétique.

[0408] Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu compatible avec les

matières kératiniques d'êtres humains, comme par exemple la peau, les lèvres, les ongles, les cils, les sourcils, les cheveux.

- [0409] Par composition cosmétique, on entend une composition compatible avec les matières kératiniques, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables, et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements,), susceptibles d'en détourner le consommateur.
- [0410] Par matières kératiniques, on entend la peau (corps, visage, contour des yeux, cuir chevelu), les cheveux, les cils, les sourcils, les poils, les ongles, les lèvres.
- [0411] La composition C1 selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs additifs cosmétiques choisis parmi les parfums, les conservateurs, les charges, les agents colorants, les filtres UV, les huiles différentes des corps gras c), les hydratants, les vitamines, les céramides, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les polymères différents de a), les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs. Particulièrement la composition selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, de préférence les pigments ; plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7 sel de métal alcalin de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge.
- [0412] Avantagusement, la composition selon l'invention est une composition de maquillage, en particulier une composition de maquillage des lèvres, de mascara, d'eye-liner, de fard à paupières, de fond de teint.

Solvants additionnels

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition comprend, un ou plusieurs solvants de préférence polaires et/ou protiques différents de l'eau De préférence ces solvants polaires et/ou protiques sont choisis parmi les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthanol, le propanol, le n-butanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le tertio-butanol, le pentanol, l'hexanol, de préférence le n-butanol ou l'éthanol, encore plus préférentiellement l'éthanol

Selon un mode de réalisation la composition de l'invention comprend un ou plusieurs solvants additionnels, de préférence choisis parmi les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthanol, le propanol, le n-butanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le tertio-butanol, le pentanol, l'hexanol, de préférence le n-butanol ou l'éthanol, encore plus préférentiellement l'éthanol, en une quantité inférieure à 70%, plus préférentiellement inférieure à 20% , encore plus préférentiellement inférieure à

10% , plus particulièrement inférieure à 8% par rapport au poids total de corps gras c) et d'eau e) .

Les adjuvants

- [0413] La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 20 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.
- [0414] La composition selon l'invention peut être sous forme de composition aqueuse, d'émulsion eau-dans huile ou d'émulsion huile-dans-eau,
- [0415] Selon une forme particulière de l'invention, la composition C1 comprend a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) tels que définis précédemment ; et b) un ou plusieurs latex de polymères polyuréthane ; et c) un ou plusieurs corps gras de préférence liquides à 25 °C et à pression atmosphérique ; et f) éventuellement un ou plusieurs solvants polaires et/ou protiques choisis parmi les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthanol, le propanol, le n-butanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le tertio-butanol, le pentanol, l'hexanol de préférence le n-butanol ou l'éthanol encore plus préférentiellement l'éthanol.
- [0416] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les quantités sont indiquées en pourcentage pondéral.

Exemples

- [0417] Les PHAs présentés dans les différents exemples ont été préparés dans des chémostats de 3 litres et/ou des fioles de Fernbachs de 5 litres suivant l'utilisation d'un inhibiteur de la voie de β -oxydation ou non. L'isolement des PHAs est similaire pour tous les exemples obtenus.
- [0418] Lors d'une première étape, le microorganisme génère les PHAs qui sont stockés dans des granules intracellulaires dont la proportion varie en fonction des conditions appliquées telles que la température ou la nature du milieu de culture. La génération de granules de PHAs peut être associée à la croissance du microorganisme ou non en fonction de la nature des microorganismes. Lors de la seconde étape, la biomasse contenant les PHAs est isolée i.e. séparée du milieu de fermentation, puis séchée. Les PHAs sont extraits de la biomasse avant d'être purifiés si besoin.
- [0419] Un mélange de sources de carbone saturées et insaturées est, pour certain exemple, nécessaire à la stabilité du PHA obtenu.

[0420] [Tableaux2]

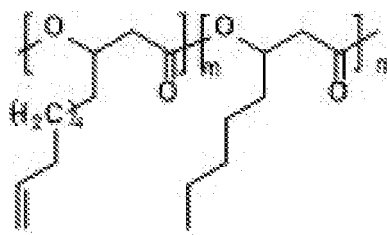
Source de carbone	CAS
Acide caprylique (RADIACID 808)	124-07-2
Acide nonanoïque	112-05-0
Acide undécylénique (10-Undecenoic acid)	112-38-9

[0421] [Tableaux3]

Source de carbone	Genre et espèce	Provenance
Mélange acide caprylique et undécylénique	<i>Pseudomonas putida</i>	ATCC® 47054™
Mélange acide nonanoïque et undécylénique	<i>Pseudomonas putida</i>	ATCC® 47054™

Exemple 1 : PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe *n*-octalényle insaturée à 10 % linéaire et R^2 représentant un groupe *n*-pentyle

[0422] [Chem. 23] :



[0423] Le procédé de synthèse du composé de l'Exemple 1 est adapté de l'article : *Fed-batch production of unsaturated medium-chain-length polyhydroxyalkanoates with controlled composition by Pseudomonas putida KT2440*, Z. Sun, J. A. Ramsay, M. Guay, B. A. Ramsay, Applied Microbiololy Biotechnology, 82. 657–662. 2009.

[0424] Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™. Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en croissance discontinue alimenté par une solution de maintenance contenant un mélange de source de carbone à un taux de $\mu=0,15h^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 2,5L de milieu de culture.

[0425] Le système est aéré par à un débit d'air de 0.5 vvm pour une consigne d'oxygène

dissous (OD) à 30% de la saturation. Le pH est régulé avec une solution d'ammoniaque à 15%. La température du milieu de fermentation est régulée à 30°C.

[0426] Montage du mode de fermentation croissance discontinue alimenté :

[0427] Le milieu de fermentation est régulé en température-pression d'oxygène dissous et pH (non représenté) Voir [Fig.1] en annexe.

[0428] Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » est utilisé pour la préparation de la préculture. Le second milieu de culture défini MC2 « batch » est utilisé pour la croissance en discontinue non alimentée du microorganisme avec les sources carbonées primaires dans les fioles de Fernbachs. Le troisième milieu de culture défini MC3 « maintenance » est utilisé pour l'alimentation discontinue, ou maintenance, de la fermentation avec les sources carbonées d'intérêt à un débit calibré en fonction de la croissance du microorganisme.

[0429] [Tableaux4]

Ingrédients en gramme par litre	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « maintenance »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	4,7	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	9	
KH_2PO_4	2,7	2,03	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	
Nutrient Broth	3	/	
Acide caprylique	/	0,9	900
Acide undécylénique	/	0,1	100
Solution Microéléments	/	10	
Acide acrylique	/	/	
NaOH 2N	QSP pH=8,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

[0430] La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62,5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

[0431] [Tableaux5]

Ingédients en gramme par litre	Quantité
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.0 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.2 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
H_3BO_3	0.3 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.15 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.00 g
Eau MilliQ (ou HCl 0,5N)	QSP 1000 g

[0432] 100 mL de préculture sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100mL milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans une fiole de fernbach de 250mL puis incuber à 30°C à 150rpm durant 24h. 1,9L de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans un chemostat de 3L préalablement stérilisé sont inoculés à DO=0,1 avec les 100 mL de préculture. Après 4 heures à 30 °C à 850 rpm.

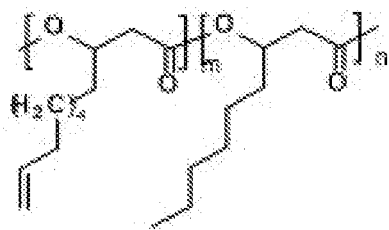
[0433] En fin d'introduction, la biomasse est isolée par centrifugation puis lavée à trois reprises avec de l'eau. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite à l'acétate d'éthyle durant 24 h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans l'acétate d'éthyle est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.

[0434] Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives dans un système acétate d'éthyle / Ethanol 70% méthanol par exemple.

[0435] Le PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue.

[0436] Préparation de l'exemple 1' : Copolymère PHA à chaine latérale R^1 représentant un groupe *n*-octalényle insaturée à 5 % et R^2 représentant un groupe *n*-hexyle

[Chem. 24] :



Le copolymère de l'exemple 1' (5% d'insaturation

et chaîne R^2 représentant n-hexyle) a été préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, avec la même composition de la solution de microéléments que celle décrite dans l'exemple 1 et avec les compositions de milieu de culture suivantes :

[Tableaux6]

Ingrédients en gramme par litre	MC1 « <i>inoculum</i> »	MC2 « <i>batch</i> »	MC3 « <i>maintenance</i> »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	4,7	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 ; 7\text{H}_2\text{O}$	12	9	
KH_2PO_4	2,7	2,03	
$\text{MgSO}_4 ; 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	
Nutrient Broth	3	/	
Acide nonanoïque	/	0.95	950
Acide undécylénique		0.05	50
Solution Microéléments	/	10	
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

Le copolymère de PHA de l'exemple 1' a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue, avec un taux d'insaturation est de 5%.

Exemple 1'': Copolymère PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe n-octalényle insaturée à 10 % linéaire et R^2 représentant un groupe n-hexyle

Le copolymère de l'exemple 1'' (à 10% d'insaturation et chaîne R^2 représentant n-hexyle) a été préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, avec la même composition de la solution de microéléments que celle décrite dans l'exemple 1 et avec les compositions de milieu de culture suivantes :

[Tableaux7]

Ingrédients En gramme par litre	MC1 « <i>inoculum</i> »	MC2 « <i>batch</i> »	MC3 « <i>maintenance</i> »
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,7	4,7	/
Na ₂ HPO ₄ ; 7H ₂ O	12	9	/
KH ₂ PO ₄	2,7	2,03	/
MgSO ₄ ; 7H ₂ O	0,8	1,03	/
Nutrient Broth	3	/	/
Acide nonanoïque	/	0,90	900
Acide undécylénique	/	0,1	100
Solution Microéléments	/	10	/
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

Le PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue.

Exemple 1''' : Copolymère PHA à chaîne latérale R¹ représentant un groupe *n*-octalényle insaturé à 30 % linéaire et R² représentant un groupe *n*-pentyle

Le copolymère de l'exemple 1''' (à 30% d'insaturation et chaîne R² représentant *n*-pentyle) a été préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, avec la même composition de la solution de microéléments que celle décrite dans l'exemple 1 et avec les compositions de milieu de culture suivantes :

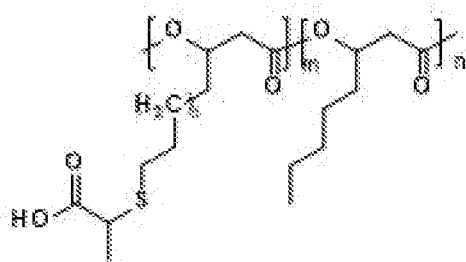
[Tableaux8]

Ingrédients En gramme par litre	MC1 « <i>inoculum</i> »	MC2 « <i>batch</i> »	MC3 « <i>maintenance</i> »
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,7	4,7	/
Na ₂ HPO ₄ ; 7H ₂ O	12	9	/
KH ₂ PO ₄	2,7	2,03	/
MgSO ₄ ; 7H ₂ O	0,8	1,03	/
Nutrient Broth	3	/	/
Acide octanoïque	/	0,70	700
Acide undécylénique	/	0,3	300
Solution Microéléments	/	10	/
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

Le copolymère PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue.

Exemple 2: Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 100 % avec l'acide thiolactique (Composé de l'exemple 1 greffé par acide thiolactique TLA) :

[0437] [Chem. 25] :



[0438] 1 g de composé de l'exemple 1 et 150 mg d'acide thiolactique ont été solubilisés dans 20 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 20 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

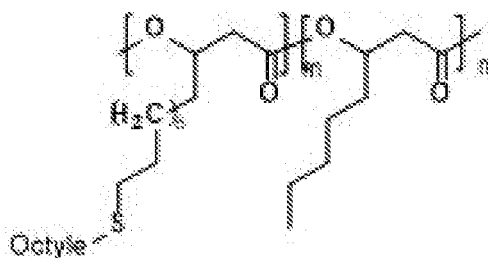
[0439] 20 mL du milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 200 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film

homogène.

[0440] Le PHA greffé de l'exemple 2 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue.

Exemple 3 : *Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 100 % avec l'octanethiol (Composé de l'exemple 1 greffé par le n-octanthiol)*

[0441] [Chem. 26] :



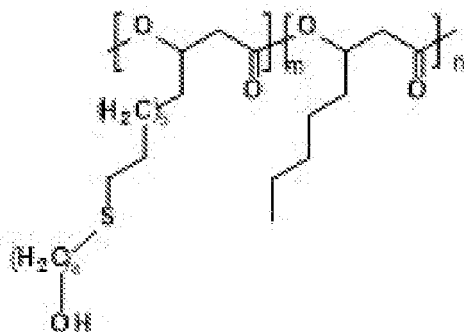
[0442] 0,5 g de composé de l'exemple 1 et 125 mg d'octanethiol ont été solubilisés dans 10 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 15 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacétophène (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0443] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 100 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0444] Le PHA greffé de l'exemple 3 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue.

Exemple 4 : *Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 75 % avec le 8-mercapto-1-octanol (Composé de l'exemple 1 greffé par le 8-mercapto-1-octanol)*

[0445] [Chem. 27] :



[0446] 50 mg de composé de l'exemple 1 et 10 mg le 8-mercapto-1-octanol ont été so-

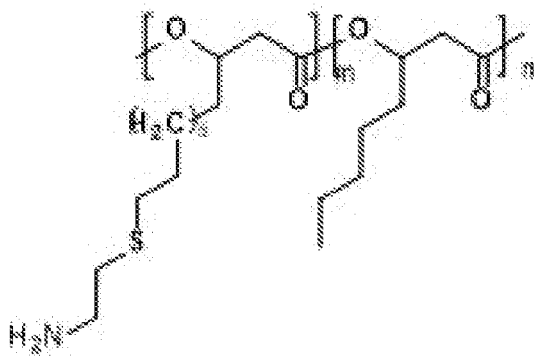
lubilisés dans 5 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 2 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0447] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0448] Le PHA greffé de l'exemple 4 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 75 % ou 7,5 % de fonction au total.

Exemple 5: Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 32 % avec la cystéamine (Composé de l'exemple 1 greffé avec la cystéamine)

[0449] [Chem. 28] :



[0450] 0,5 g de composé de l'exemple 1 et 54 mg de cystéamine ont été solubilisés dans un mélange de 10 mL de dichlorométhane et 2 mL d'éthanol à température ambiante sous agitation. 10 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

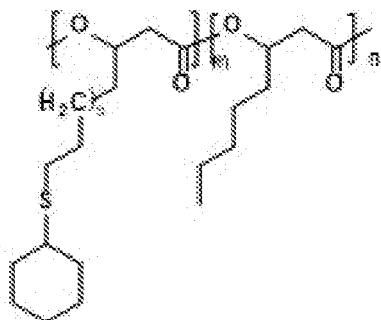
[0451] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 100 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0452] Le PHA greffé de l'exemple 5 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 32 % ou 3,2 % de fonction au total.

Exemple 6: Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés

à 73 % avec le cyclohexanethiol (CHT) (Composé de l'exemple 1 greffé CHT)

[0453] [Chem. 29] :



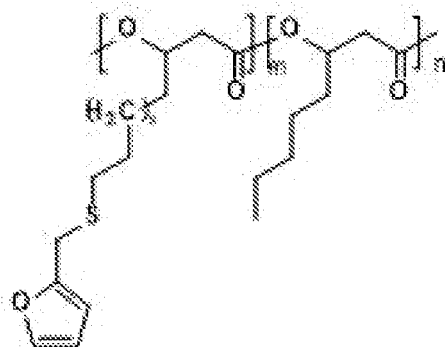
[0454] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de cyclohexanethiol ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0455] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0456] Le PHA greffé de l'exemple 6 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 73 % ou 7,3 % de fonction au total.

Exemple 7 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 66 % avec le 2-furanmethanethiol (FT) (Composé de l'exemple 1 greffé FT)

[0457] [Chem. 30] :



[0458] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 2-furanmethanethiol ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm

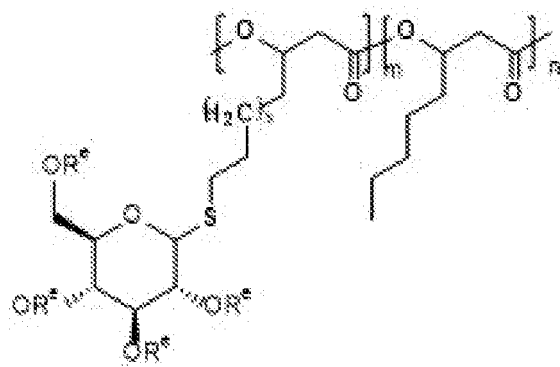
(référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0459] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0460] Le PHA greffé de l'exemple 7 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 66 % ou 6,6 % de fonction au total.

Exemple 8 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 70 % avec le 1-Thio- α -D-glucose tétraacétate (Composé de l'exemple 1 greffé TGT)

[0461] [Chem. 31] :



avec :

R* représentant un groupe $^*\text{-C(O)-CH}_3$

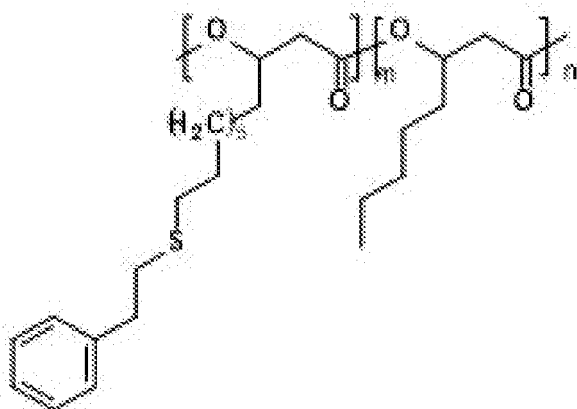
[0462] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 1-Thio- β -D-glucose tétraacétate ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-diméthoxy-2-Phénylacétophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0463] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0464] Le PHA greffé de l'exemple 8 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 70 % ou 7 % de fonction au total.

Exemple 9 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 50 % avec le 2-phénylethanthiol (PT) (Composé de de l'exemple 1 greffé PT)

[0465] [Chem. 32] :



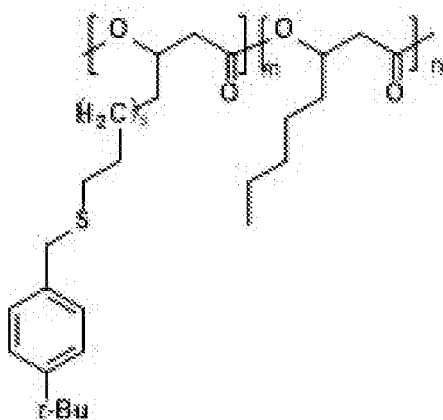
[0466] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 2-phénylethanthiol ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacétophénone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0467] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0468] Le PHA greffé de l'exemple 9 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 50 % ou 5 % de fonction au total.

Exemple 10 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 64 % avec le 4-tert-Butylbenzyl mercaptan (TBM) (Composé de l'exemple 1 greffé TBM)

[0469] [Chem. 33] :



[0470] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 4-tert-Butylbenzyl mercaptan ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg

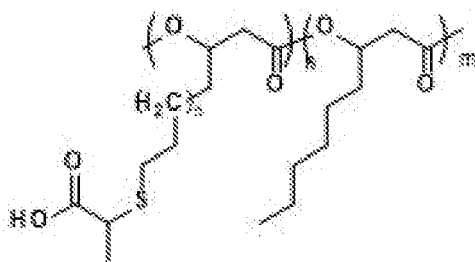
de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0471] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0472] Le PHA greffé de l'exemple 10 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 64 % ou 6,4 % de fonction au total.

Exemple 11 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) à 10 % d'insaturations greffés à 100 % avec l'acide thiolactique

[0473] [Chem. 34] :



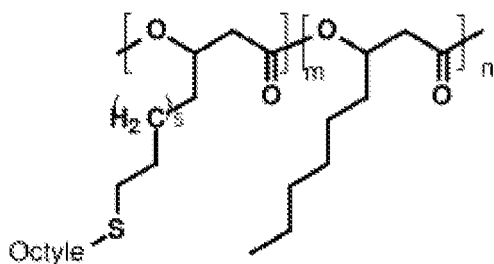
[0474] 0,1 g de composé de l'exemple 1'' et 15 mg d'acide thiolactique ont été solubilisés dans 5 mL de chloroforme à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0475] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0476] Le PHA greffé de l'exemple 11 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 100%.

Exemple 12 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) 5 % insaturations greffés à 100 % avec l'octanethiol

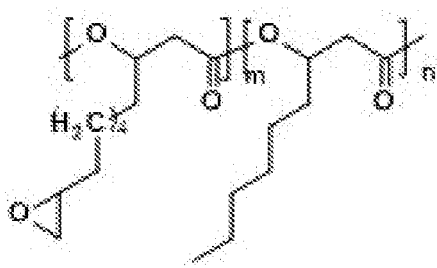
[0477] [Chem. 35] :



- [0478] 1 g de copolymère de PHA de l'exemple 1' et 150 mg d'octanethiol ont été solubilisés dans 15 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 20 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajoutés au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.
- [0479] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 500 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.
- [0480] Le PHA greffé de l'exemple 12 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 100%.

Exemple 13 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) 5 % insaturations époxydées à 100 %

- [0481] [Chem. 36] :

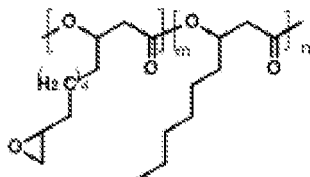


- [0482] 20 g de copolymère de PHA de l'exemple 1' sont solubilisés dans 80 mL de dichlorométhane anhydre. Une suspension de 1,9 g de m-CPBA 77% est préparée avec 20 mL de dichlorométhane anhydre et ajoutée au mélange sous agitation, à température ambiante pendant au moins 120 heures.
- [0483] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 500 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0484] Le PHA de l'exemple 13 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Epoxydation à 100%.

Exemple 14 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations
époxydée à 100 %

[Chem. 37]



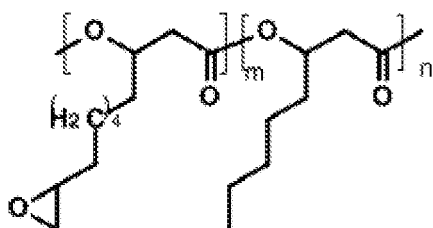
[0485] 10 g de copolymère de PHA de l'exemple 1'' (taux d'insaturation de 10) % sont solubilisés dans 40 mL de dichlorométhane anhydre. Une suspension de 1,9 g de m-CPBA 77% est préparée avec 10 mL de dichlorométhane anhydre et ajoutée au mélange sous agitation, à température ambiante pendant au moins 120 heures.

[0486] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 500 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0487] Le PHA de l'exemple 14 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Epoxydation à 100%.

Exemple 15 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 30 % insaturations
époxydée à 100 %

[Chem.38]



[0488] 10 g de copolymère de PHA de l'exemple 1''' (taux d'insaturation de 30 %) sont solubilisés dans 40 mL de dichlorométhane anhydre. Une suspension de 6,2 g de m-CPBA 77% est préparée avec 10 mL de dichlorométhane anhydre et ajoutée au mélange sous agitation, à température ambiante pendant au moins 120 heures.

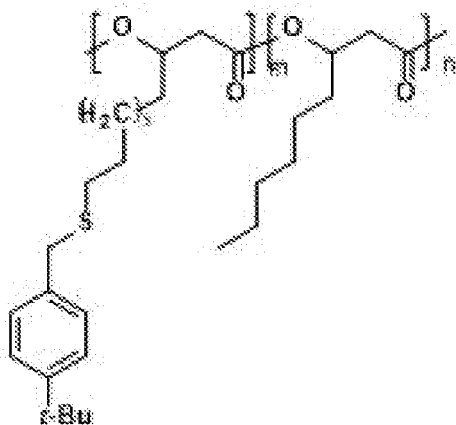
[0489] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 250 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film

homogène.

- [0490] Le PHA de l'exemple 15 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Epoxydation à 100%.

Exemple 16 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) 5 % insaturations greffés à 100 % avec le 4-tert-Butylbenzyl mercaptan (TBM) (Composé de l'exemple 1' greffé TBM)

- [0491] [Chem. 39] :



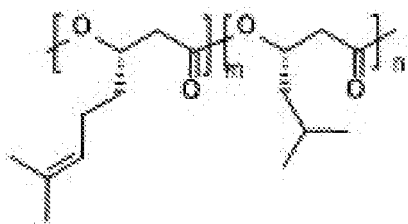
- [0492] 2 g de copolymère de PHA de l'exemple 1' et 300 mg de 4-tert-butylbenzylmercaptan ont été solubilisés dans 25 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 25 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacétophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

- [0493] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 500 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

- [0494] Le PHA de l'exemple 16 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 100%.

Exemple 17 : Copolymère dePHA à chaîne latérale R¹ représentant un groupe iso-hexylène et R² représentant un groupe isobutyle

- [0495] [Chem. 40] :



Le procédé d'obtention de l'exemple 17 est une

adaptation de Applied and Environmental *Microbiology*, Vol 60, No. 9. 3245-3254 (1994) « Polyester Biosynthesis Characteristics of *Pseudomonas citronellolis* Grown on Various Carbon Sources, Including 3-Methyl-Branched Substrate ». MUN HWAN CHOI and SUNG CHUL YOON. Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas citronellolis* ATCC® 13674™. Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en culture discontinue non alimentée dans des fioles de Fernbachs de 5L (Corning® ref. 431685) contenant 2 de milieu de culture, agitées à 110rpm à 30°C dans un incubateur orbitaire (diamètre de l'orbite de 2,5cm).

Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de deux milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » est utilisé pour la préparation de la préculture. Le second milieu de culture défini MC2 « batch » est utilisé pour la croissance en culture discontinue non alimentée du microorganisme avec la source carbonée d'intérêt dans les fioles de Fernbachs.

[0496] [Tableaux9]

Ingrédients gramme par litre	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »
(NH ₄) ₂ SO ₄	/	0.66
Na ₂ HPO ₄ ; 7H ₂ O	/	7.3
KH ₂ PO ₄	/	2.3
NaHCO ₃	/	0.3
CaCl ₂ ; 2H ₂ O	/	0.1
MgSO ₄ ; 7H ₂ O	/	0.25
Acide citrique	/	1.03
Citronellol	/	5.5
Solution Microéléments	/	1
Nutrient broth	1.5	/

La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5 % d'extrait de bœuf et de 62.5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™ BD.

La composition de l'extrait de levure en pourcentage massique est de 100 % d'autolysat de la levure *Saccharomyces cerevisiae*. Référence 210933 DIFCO™ BD.

[0497] [Tableaux10]

Ingédients gramme par litre	Quantité
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.58 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.58 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.88 g
H_3BO_3	0.6 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.62 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.08 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.34 g
HCl 0.5N	QSP 1000 g

100 mL de préculture sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100 mL milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans un farnbach de 250 mL puis incubé à 30 °C à 150 rpm durant 24 h. 1,9L de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans un farnbach de 5L préalablement stérilisé sont inoculés à DO=0,1 avec 100mL d'inoculum.

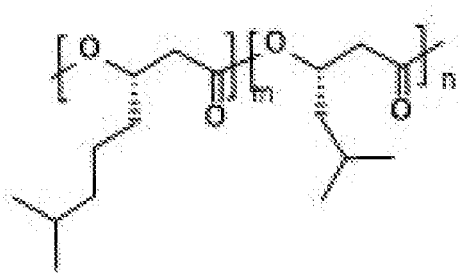
Après 70 heures à 30 °C à 110rpm, la biomasse séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans le dichlorométhane est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40 °C jusqu'à masse constante.

Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives tel qu'un système dichlorométhane méthanol par exemple.

Le copolymère de PHA de l'exemple 3 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue avec : 68 % molaire d'unité (A) dont $R^1 = \text{isohexylényle}$ et 32 % molaire d'unité (B) dont $R^2 = \text{isobutyle}$.

Exemple 18: Copolymère de PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe isohexyle et R^2 représentant un groupe isobutyle

[0498] [Chem. 41] :



L'exemple 18 est obtenu par hydrogénation du

copolymère de PHA de l'exemple 17 via un hydrogénateur continu H-Cube Midi® de ThalesNanotechnologie.

Une solution de 2 g (8,83 millimoles) de PHA de l'exemple 17 est préparée avec un mélange composé de 100 ml d'acétate d'éthyle (SIGMA ALDRICH – CAS : 141-78-6) et 100mL de méthanol (SIGMA ALDRICH – CAS : 67-56-1) est introduite à un débit de 3 ml par minute dans une cartouche d'hydrogénation contenant le catalyseur à 5% de palladium sur charbon (MidiCard ref DHS 2141 ; Thalesnanotechnology) maintenue à 100°C sous une pression de 80 bars en présence d'hydrogène au sein du système H-Cube Midi® ThalesNanotechnologie. La réduction de la double liaison est suivie par RMN. Après 6 cycles consécutif de réduction la solution est concentrée par évaporation puis séchée sous vide jusqu'à masse constante.

Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives tel qu'un système dichlorométhane méthanol par exemple.

Le copolymère de PHA de l'exemple 18 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue avec : 68 % molaire d'unité (A) dont R¹ = *isohexyle* et 32 % molaire d'unité (B) dont R² = *isobutyle*

Exemple 19 :

[0499] On a préparé un polymère en utilisant le microorganisme *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC 47054™, l'acide octanoïque.

Le mode de culture a été réalisé en conditions axénique en batch dans des fioles de Fernbachs de 5 L (Corning® ref. 431685) contenant 2 L de milieu de culture, agité à 110 tours/min à 30°C dans un incubateur orbitalaire (diamètre de l'orbite de 2,5 cm).

Le procédé de synthèse a été réalisé à l'aide de deux milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » a été utilisé pour la préparation de l'inoculum. Le second milieu de culture défini MC2 « batch » a été utilisé pour la croissance en discontinue non alimenté du microorganisme avec l'acide octanoïque dans les fioles de fernbachs.

La composition en gramme par litre des deux milieux est décrite dans le tableau 8 ci-après :

[0500] [Tableaux11]

	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	5,02
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	2,24
KH_2PO_4	2,7	0,5
Glucose	9	3,9
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03
Acide citrique	1,6	1,03
Nutrient Broth (1)	1	/
Acide octanoïque	/	3,8
Solution Microéléments (2)	/	1,4
NaOH 2N	QSP pH=6,8	
Eau	QSP 1000 g	

(2) La composition de la solution de microéléments en gramme par litre est décrite dans le tableau 9 ci-après :

[0501] [Tableaux12]

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.0 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.2 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
H_3BO_3	0.3 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0.15 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.002 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.0 g
eau MilliQ	Qsp 1000 g

100 ml d'inoculum ont été préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1 ml de la souche avec 100 ml milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans une fiole de fernbach de 250 mL puis incubé à 30°C à 150 tours/min durant 24 h. 1,9 l de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans une fiole de fernbach de 5 l préalablement stérilisé ont été inoculé à DO=0,1 avec 100 ml d'inoculum. Après 70 heures à 30°C à 110 tours/min, la biomasse a été séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24 h. La suspension a été clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, contenant le copolymère

en solution dans le dichlorométhane a été concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante. Le polyhydroxyalcanoate brut a été purifié par précipitation d'une solution de ce dernier en solution dans 10 fois son poids de dichlorométhane, dans 10 volumes de la solution de méthanol à froid. Le solide obtenu a été séché sous vide poussé à 40 °C jusqu'à masse constante.

Le poids moléculaire du polyhydroxyalcanoate obtenu a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique, détection Indice de réfraction

■ Eluant : THF

■ Débit analytique : 1 mL/min

■ Injection : 100 µL

■ Colonnes : 1 colonne Agilent PLGel Mixed-D 5µm ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent PLGel Mixed-C 5µm ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent Oligopore ; 300 x 7,5 mm

■ à la température ambiante (25 °C)

■ Détection : Waters 2487 Dual l Absorbance Detector , Waters 2414 Refractive

■ Index Detector

■ Intégrateur : indice de réfraction à 45°C et 64mV

■ Empower (Module GPC Masse molaire Relative /conventionnelle)

■ durée injection Empower 40 min

■ Standards: Polystyrène hautes masses / EasiVial PS-H 4 mL de chez Agilent Technologie Part N° PL2010-0200

L'analyse permet de mesurer le poids moléculaire moyen en poids (M_w en g/mole), le poids moléculaire moyen en nombre (M_n en g/mole), l'Indice de polydispersité I_p (M_w/M_n) et de degré de polymérisation DP_n .

La composition monomérique du polyhydroxyalcanoate obtenu a été définie par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme.

L'identification est réalisée via l'injection de standards commerciaux et la composition monomérique a été déterminée par un traitement méthanolyse et silylation

Pour déterminer la composition monomérique, 7 mg du polymère polyhydroxyalcanoate a été dissous dans 1,5 mL de chloroforme et a été méthanolysé en présence de 1,5 mL d'une solution de MeOH/HCl (17/2, v/v) à 100°C pendant 4 h. La phase organique a ensuite été lavée par 1 mL d'eau puis séchée sur $MgSO_4$. La silylation des esters méthyliques formés a été réalisée en ajoutant 100 µL de BSTFA

(N,Obis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) et 100 µL de pyridine à l'échantillon méthylé. La solution a été chauffée à 70°C pendant 1h puis évaporée à sec.

L'échantillon est alors dissous dans 600 µL de dichlorométhane et analysé par chromatographie dans les conditions suivantes :

■ Appareil Hewlett Packard 6890 Series

- Colonne à phase stationnaire ZB-5 HT de chez Phenomenex (longueur : 30 m, diamètre : 0,25 mm)
- Température : isotherme 60°C à 300°C en 6 min (vitesse de chauffage: 10°C/min)
- Gaz : Helium ; débit : 0.8 ml/min
- Injecteur : Température : 250°C ; 50 ml/min
- Détecteur à ionisation de flamme ; Température : 300°C
- Injection : Volume 1 µl

On a ainsi obtenu un copolymère contenant 91% en poids de poly(hydroxy-3-octanoate), 6 % en poids de poly (hydroxy-3- hexanoate) et 3 % en poids de poly (hydroxy-3-butanoate).

- $M_n = 68\,100 \text{ g/mol}$
- $M_w = 149\,100 \text{ g/mol}$
- $I_p = 2,2$
- $DP_n = 531$

Exemple 20 :

On a préparé un polymère en utilisant le microorganisme *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™, l'acide octanoïque et l'acide acrylique.

Le mode de culture a été réalisé en conditions axénique en continu a une dilution de $D=0,25h^{-1}$ dans un chemostat de 3 L contenant 1,1 L de milieu de culture. Le système a été aéré avec de l'air à un flux de 3 vvm (vvm = volume d'air par volume de milieu de fermentation par minute) pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30 % de la saturation.

Le procédé d'obtention a été réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture indéfini (MC1) a été utilisé pour la préparation de l'inoculum. Le second milieu de culture défini (MC2) a été utilisé pour la croissance discontinue non alimentée du microorganisme dans le fermenteur. Le troisième milieu de culture défini (MC3) a été utilisé pour l'alimentation, ou maintenance, de la fermentation en continu contenant l'acide octanoïque et l'acide acrylique (inhibiteur de la voie de β -oxydation).

Les milieux MC1 et MC2 sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1. La composition en gramme par litre du milieu MC3 est décrite dans le Tableau 10 ci-après :

[0502] [Tableaux13]

	MC3 « continu »
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,02
Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O	2,24
KH ₂ PO ₄	0,5
Glucose	3
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1,03
Acide citrique	1,03
Nutrient Broth (1)	/
Acide octanoïque	3,8
Solution Microéléments (2)	1,4
Acide acrylique	0,2
NaOH 2N	QSP pH=6,8
Eau	Qsp 1000 g

100 mL d'inoculum ont été préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100 mL de Nutrient Broth au pH ajusté à 7,0 avec NaOH 2N dans une fiole de fernbach de 250 mL puis ont été incubés à 30°C à 150 touts/min durant 24 h.

Le fermenteur contenant 1 litre de milieu de culture MC2 à 30°C a été inoculé à une densité optique de 0,1 à 630 nm (DO₆₃₀=0,1). Le système été maintenu à 30°C sous agitation de 700 +/-200 tours/min et régulé en cascade avec l'oxygénation durant 16 h environ et ou le temps que le microorganisme puisse atteindre son plateau de croissance.

L'alimentation du fermenteur avec le milieu MC3 a été initiée lorsque le microorganisme a atteint son plateau de croissance, le soutirage a été réalisé afin de garder la masse de milieu de fermentation initiale. Une fois l'état d'équilibre atteint en culture continu, une fraction du soutirage a été centrifugée afin de séparer la biomasse du milieu de fermentation. La biomasse a été séchée par lyophilisation, puis extraite au dichlorométhane durant 24 h. La suspension obtenue a été clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®). Le filtrat obtenu, comprenant le copolymère en solution dans le dichlorométhane a été concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante. Le polyhydroxyalcanoate brut a été purifié par précipitation d'une solution de ce dernier en solution dans 10 fois son poids de dichlorométhane, dans 10 volumes de la solution de méthanol à froid. Le solide obtenu a été séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.

On a ainsi obtenu un copolymère comprenant 96% en poids de poly(hydroxy-3-octanoate), 3 % en poids de poly(hydroxy-3-hexanoate) et 1 % en poids de poly(hydroxy-3-butanoate).

■ Mn = 67 900 g/mol:

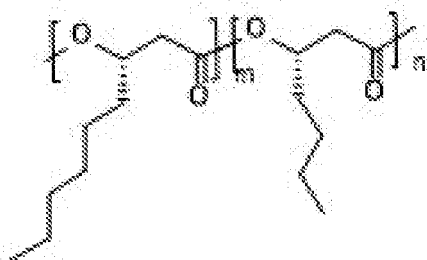
■ $M_w = 142\,000\text{ g/mol}$:

■ $I_p = 2,1$:

■ $DP_n = 611$

Exemple 21 : Copolymère de PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe n -hexyle et R^2 représentant un groupe n -butyle

[0503] [Chem. 42] :



On a préparé un polymère en utilisant le microorganisme *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™, l'acide nonanoïque et l'acide acrylique.

Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en continu à une dilution de $D=0,25h^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 1,1L de milieu de culture. Le système est aéré avec de l'air à un débit de 1 vvm pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30% de la saturation.

Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture (MC1) est utilisé pour la préparation de l'inoculum. Le second milieu de culture (MC2) est utilisé pour la croissance en batch du microorganisme dans le fermenteur. Le troisième milieu de culture (MC3) est utilisé pour l'alimentation, ou maintenance, de la fermentation en continu contenant la source carbonée d'intérêt et l'inhibiteur de la voie de β -oxydation (acide acrylique). La composition en gramme par litre des trois milieux MC1, MC2 et MC3 est décrite dans le tableau 11 ci-après :

[Tableaux14]

Ingrédients en gramme par litre	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « continu »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	5,02	5,02
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	2,24	2,24
KH_2PO_4	2,7	0,5	0,5
Glucose	9	3,9	3,9
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	1,03
Acide citrique	1,6	1,03	1,03
Nutrient Broth	1	/	/
Acide nonanoïque	/	/	3,8
Solution Microéléments	/	1,4	1,4
Acide acrylique	/	/	0,2
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP m=1000g		

La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62,5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

La composition de la solution de microéléments en gramme par litre est décrite dans le tableau 15 ci-dessous.

[Tableaux15]

FeSO ₄ ·7H ₂ O	10.0 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.0 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.2 g
MnSO ₄ ·4H ₂ O	0.5 g
H ₃ BO ₃	0.3 g
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.2 g
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.15 g
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.02 g
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.00 g
Eau MilliQ	QSP 1000 g

100 mL d'inoculum sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL à DO=10 de la souche avec 100mL de MC1 « inoculum » au pH préalablement ajusté à 7,0 avec NaOH 2N dans un fernbach de 500mL puis incubé à 30°C à 150rpm durant 24h.

Le fermenteur de 3L contenant 1 litre de milieu de culture MC2 « batch » à 30°C est inoculé à une densité optique de 0,1 à 600nm (DO₆₀₀=0,1). Le système est maintenu à 30°C sous agitation de 700rpm +/-200rpm régulé en cascade avec l'oxygénation durant 16h environ et /ou le temps que le microorganisme puisse atteindre son plateau de croissance.

L'alimentation du fermenteur avec le milieux MC3 « continu » est débuté une fois que le microorganisme a atteint son plateau de croissance, le soutirage est réalisé afin de garder la masse de milieu de fermentation initiale. Une fois l'état d'équilibre atteint en culture continue, une fraction du soutirage est centrifugée afin de séparer la biomasse du milieu de fermentation. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat composé de PHA en solution dans le dichlorométhane est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.

Le poids moléculaire du polyhydroxyalcanoate obtenu a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique, détection Indice de réfraction

■ Eluant : THF

- Débit analytique : 1 mL/min
- Injection : 100 μ L
- Colonnes : 1 colonne Agilent PLGel Mixed-D 5 μ m ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent PLGel Mixed-C 5 μ m ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent Oligopore ; 300 x 7,5 mm
- à la température ambiante (25 °C)
- Détection : Waters 2487 Dual 1 Absorbance Detector , Waters 2414 Refractive Index Detector
- Intégrateur : indice de réfraction à 45°C et 64mV
- Empower (Module GPC Masse molaire Relative /conventionnelle)
- durée injection Empower 40 min
- Standards: Polystyrène hautes masses / EasiVial PS-H 4 mL de chez Agilent Technologie Part N° PL2010-0200

L'analyse permet de mesurer le poids moléculaire moyen en poids (M_w en g/mole), le poids moléculaire moyen en nombre (M_n en g/mole), l'Indice de polydispersité I_p (M_w/M_n) et de degré de polymérisation DP_n .

La composition monomérique du polyhydroxyalcanoate obtenu a été définie par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme.

L'identification est réalisée via l'injection de standards commerciaux et la composition monomérique a été déterminée par un traitement méthanolyse et sylylation

Pour déterminer la composition monomérique, 7 mg du polymère polyhydroxyalcanoate a été dissous dans 1,5 mL de chloroforme et a été méthanolysé en présence de 1,5 mL d'une solution de MeOH/HCl (17/2, v/v) à 100°C pendant 4 h. La phase organique a ensuite été lavée par 1 mL d'eau puis séchée sur $MgSO_4$. La sylylation des esters méthyliques formés a été réalisée en ajoutant 100 μ L de BSTFA (N,Obis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) et 100 μ L de pyridine à l'échantillon méthylé. La solution a été chauffée à 70°C pendant 1h puis évaporée à sec.

L'échantillon est alors dissous dans 600 μ L de dichlorométhane et analysé par chromatographie dans les conditions suivantes :

- Appareil Hewlett Packard 6890 Series
- Colonne à phase stationnaire ZB-5 HT de chez Phenomenex (longueur : 30 m, diamètre : 0,25 mm)
- Température : isotherme 60°C à 300°C en 6 min (vitesse de chauffage: 10°C/min)
- Gaz : Helium ; debit : 0.8 ml/min
- Injecteur : Température : 250°C ; 50 ml/min
- Détecteur à ionisation de flamme ; Température : 300°C
- Injection : Volume 1 μ l

On a ainsi obtenu un copolymère comprenant 86 % en poids de

poly(hydroxy-3-nonanoate), 9 % en poids de poly(hydroxy-3-heptanoate et 5 % en poids de poly(hydroxy-3-pentanoate)

■ $M_n = 65\,900 \text{ g/mol}$

■ $M_w = 143\,600 \text{ g/mol}$

■ $I_p = 2,2$

■ $DP_n = 531$

Exemple 22 :

[0504] On a préparé un polymère selon le mode opératoire de l'exemple 19 en utilisant l'acide nonanoïque (à la place de l'acide octanoïque) et sans acide acrylique.

On a ainsi obtenu un copolymère comprenant 68% en poids de poly(hydroxy-3-nonanoate), 27 % en poids de poly(hydroxy-3-heptanoate) et 5 % en poids de poly(hydroxy-3-pentanoate).

■ $M_n = 55\,800 \text{ g/mol}$

■ $M_w = 124\,500 \text{ g/mol}$

■ $I_p = 2,2$

■ $DP_n = 469$

Exemple 23 :

[0505] On a préparé un polymère selon le mode opératoire de l'exemple 19 en utilisant l'acide dodécanoïque (à la place de l'acide octanoïque).

On a obtenu un copolymère comprenant 44 % en poids de poly(hydroxy-3-dodécanoate) et 38 % en poids de poly(hydroxy-3-decanoate), et 18 % en poids de poly(hydroxy-3-octanoate).

■ $M_n = 67\,400 \text{ g/mol}$

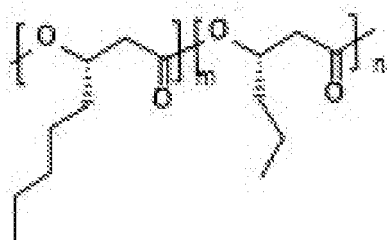
■ $M_w = 129\,800 \text{ g/mol}$

■ $I_p = 1,9$

■ $DP_n = 484$

Exemple 24: Copolymère de PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe n - pentyle et R^2 représentant un groupe n -propyle

[0506] [Chem. 43] :



Le procédé d'obtention de l'exemple 24 est une

adaptation de l'article *Biomacromolecules* 2012, 13, 2926–2932: « Biosynthesis and Properties of Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates with Enriched Content of the Dominant Monomer »

Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas putida* ATCC® 47054™

Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en continu a une dilution de $D=0,25h^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 1,1L de milieu de culture.

Le système est aéré avec de l'air à un débit de 3 vvm pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30% de la saturation.

Montage :

[0507] Voir [Fig.2]

Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts

Le premier milieu de culture indéfini (MC1) est utilisé pour la préparation de l'inoculum.

Le second milieu de culture défini (MC2) est utilisé pour la croissance en batch du microorganisme dans le fermenteur.

Le troisième milieu de culture défini (MC3) est utilisé pour l'alimentation, ou maintenance, de la fermentation en continu contenant la source carbonée d'intérêt et l'inhibiteur de la voie de β -oxydation.

La composition en gramme par litre des trois milieux est décrite dans le Tableau 16. Composition en gramme par litre des milieux de cultures pour l'inoculum et la maintenance.

[0508] [Tableaux16]

	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « continu »
$(NH_4)_2SO_4$	4,7	5,02	5,02
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	12	2,24	2,24
KH_2PO_4	2,7	0,5	0,5
Glucose	9	3,8	3
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,8	1,03	1,03
Acide citrique	1,8	1,03	1,03
Nutrient Broth	1	/	/
Acide octanoïque	/	/	3,8
Solution Microéléments	/	1,4	1,4

La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62,5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

La composition de la solution de microéléments en gramme par litre est décrite dans

le Tableau 17 composition en gramme par litre de la solution de microéléments

[0509] [Tableaux17]

FeSO ₄ ·7H ₂ O	10.0 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.0 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.2 g
MnSO ₄ ·4H ₂ O	0.5 g
H ₃ BO ₃	0.3 g
CoCl ₂ ·8H ₂ O	0.2 g
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.15 g
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.02 g
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.00 g
Eau MilliQ	QSP 1000 g

100 mL d'inoculum sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100mL de Nutrient Broth au pH ajusté à 7,0 avec NaOH 2N dans un ferbach de 250mL puis incubé à 30°C à 150rpm durant 24h.

Le fermenteur contenant 1 litre de milieu de culture MC2 à 30°C est inoculé à une densité optique de 0,1 à 630nm (DO₆₃₀=0,1). Le système est maintenu à 30°C sous agitation de 700rpm +/-200rpm régulé en cascade avec l'oxygénation durant 16h environ et ou le temps que le microorganisme puisse atteindre son plateau de croissance.

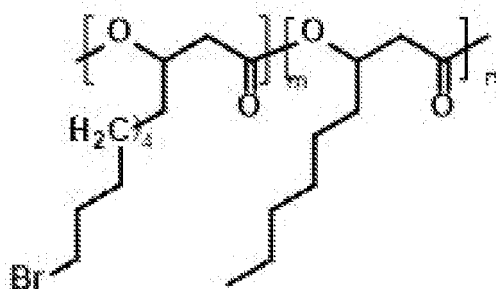
L'alimentation du fermenteur avec le milieu MC3 est débuté une fois que le microorganisme a atteint son plateau de croissance, le soutirage est réalisé afin de garder la masse de milieu de fermentation initiale. Une fois l'état d'équilibre atteint en culture continu, une fraction du soutirage est centrifugée afin de séparer la biomasse du milieu de fermentation. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans le dichlorométhane est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.

Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives tel qu'un système dichlorométhane méthanol par exemple.

Le copolymère PHA de l'exemple 24 a entièrement été caractérisé par méthode spectrométrique et spectroscopique. Par chromatographie gazeuse muni d'un détecteur FID il apparaît que le copolymère contient 96% de radical R^1 = n-pentyle et 4% de radical R^2 = n-propyle.

Exemple 25 : PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe 8-bromo-n-octanoylé à 5% linéaire et R^2 représentant un groupe n-hexyle

[0510] [Chem. 44] :



[0511] Le procédé de synthèse du composé de l'Exemple 1 est adapté de l'article : *Fed-batch production of unsaturated medium-chain-length polyhydroxyalkanoates with controlled composition by Pseudomonas putida KT2440*, Z. Sun, J. A. Ramsay, M. Guay, B. A. Ramsay, Applied Microbiololy Biotechnology, 82. 657–662. 2009.

[0512] Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™. Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en croissance discontinue alimenté par une solution de maintenance contenant un mélange de source de carbone à un taux de $\mu=0,15h^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 2,5L de milieu de culture.

[0513] Le système est aéré par à un débit d'air de 0.5 vvm pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30% de la saturation. Le pH est régulé avec une solution composé d'ammoniaque et de glucose respectivement à 15% et 40% massique finale. La température du milieu de fermentation est régulée à 30°C.

[0514] Montage du mode de fermentation croissance discontinue alimenté :

Le milieu de fermentation est régulé en température-pression d'oxygène dissous et pH (non représenté).

[0515] Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » est utilisé pour la préparation de la préculture. Le second milieu de culture défini MC2 « batch » est utilisé pour la croissance en discontinue non alimentée du microorganisme avec les sources carbonées primaires dans les fioles de Fernbachs. Le troisième milieu de culture défini MC3 « maintenance » est utilisé pour l'alimentation discontinue, ou maintenance, de la fermentation avec les sources carbonées d'intérêt à un débit calibré en fonction de la croissance du microorganisme.

[0516] [Tableau 15] :

Ingrédients en gramme par litre	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « maintenance »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	4,7	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	9	
KH_2PO_4	2,7	2,03	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	
Nutrient Broth	3	/	
Acide nonanoïque	/	1	923
Acide 11- Bromoundecanoïque	/	0	77
Solution Microéléments	/	10	
NaOH 2N	QSP pH=8,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

[0517] La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62,5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

[Tableau. 19] :

Ingrédients en gramme par litre	Quantité
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.0 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.2 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
H_3BO_3	0.3 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.15 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.00 g
Eau MilliQ (ou HCl 0,5N)	QSP 1000 g

- [0518] 100 mL de préculture sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100mL milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans une fiole de fernbach de 250mL puis incubé à 30°C à 150rpm durant 24 h. 1,9 L de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans un chemostat de 3L préalablement stérilisé sont inoculés à DO = 0,1 avec les 100 mL de préculture. Après 4 heures à 30 °C à 850 rpm, l'introduction de la maintenance est réalisée en appliquant le débit défini par l'équation 1.
- [0519] En fin d'introduction, la biomasse est isolée par centrifugation puis lavée à trois reprises avec de l'eau. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite à l'acétate d'éthyle durant 24 h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans l'acétate d'éthyle est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.
- [0520] Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives dans un système acétate d'éthyle / Ethanol 70% méthanol par exemple.
- [0521] Le PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue : 95 % molaire d'unité (B) dont R² = n-hexyle (71%) et n-butyle (24%) et 5 % molaire d'unité (A) dont R¹ = 8-bromo-n-octanyle (5,9%) et 6-bromo-n-hexyle (0,2%).

Exemples 26 à 32 : Compositions des exemples d'association et évaluation.

Préparation des compositions :

On a préparé les compositions décrites dans les Tableaux 20 et 21 ci-après selon le protocole suivant :

La phase grasse A a été réalisée en mélangeant tous les ingrédients de la phase A à l'aide d'un SpeedMixer DAC 150 de la société Speedmixer™ pendant 5 minutes à 3500 rpm.

En parallèle, la phase aqueuse B a été réalisée également en mélangeant tous les ingrédients de la phase B à l'aide d'un speedmixer pendant 5 minutes à 3500 rpm.

Les deux phases une fois constituées ont été mélangées à l'aide d'un speedmixer pendant 5 minutes à 3500 rpm.

On a ainsi obtenu des émulsions stables

[Tableaux20]

Phase	Composé	Quantité g			
		Composition 26 (invention)	Composition 27 (Invention)	Composition n 28 (invention)	Composition n 29 (Invention)
A	Isododécane	45	45	45	45
	Polyhydroxyalcanoate selon exemple 21	10	10	10	1
	CETYL PEG/PPG-10/1 DIMETHICONE (commercialisé par Evonik sous le nom commercial ABIL EM 90)	4	4	4	4
	POLYGLYCERYL-4 ISOSTEARATE (commercialisé par Evonik sous le nom ISOLAN GI 34)	1	1	1	1
B	Eau desionisée	20	10	-	20
	Polyurethane 93	20	30	40	-
	Polyurethane 99	-	-	-	20

[Tableaux21]

Phase	Composé	Quantité g		
		Composition 30 (invention)	Composition 31 (Invention)	Composition 32 (Comparatif)
A	Isododécane	45	45	55
	Polyhydroxyalcanoate selon exemple 21	10	10	10
	CETYL PEG/PPG-10/1 DIMETHICONE (commercialisé par Evonik sous le nom commercial ABILEX 90)	4	4	4
	POLYGLYCERYL-4 ISOSTEARATE (commercialisé par Evonik sous le nom ISOLAN GI 34)	1	1	1
B	Eau desionisée	10	-	40
	Polyurethane 93	-	-	-
	Polyurethane 99	30	40	-

Evaluations des compositions :

On réalise un dépôt de chaque composition 26 à 32 sur une carte de contraste Byko Chart Lenata à l'aide d'un tire-film et on laisse sécher 24h à 25°C et 45% d'humidité relative. L'épaisseur finale du dépôt est de 30µm.

La résistance à l'eau a été évaluée selon le protocole suivant :

Sur le dépôt sec de 30µm, la sensibilité à l'eau est évaluée après avoir déposé 20µl d'eau sur la surface du dépôt. Les évaluations sont faites après 1h de contact entre l'eau et le dépôt. Le niveau de sensibilité à l'eau est évalué de la façon suivante :

[Tableaux22]

Niveau de sensibilité	Aspect du dépôt
1- solubilisé	le dépôt est solubilisé et le support visible
2- collant	le dépôt est présent mais collant au doigt
3- marqué	le dépôt est présent et après essuyage de la goutte d'eau, l'empreinte de la goutte est visible
4 - non solubilisé	le dépôt est resté intact après essuyage de la goutte d'eau

La résistance à l'usure a été évaluée selon le protocole suivant :

Sur le dépôt sec de 30µm, une bille en acier hydrophile est utilisée comme frotteur. La charge ou force normale appliquée est de 1N, la vitesse de déplacement de 50 mm.s⁻¹.

Sur chaque film sont définies des pistes sur lesquels le frotteur effectue des passages multiples.

Dans le cas des mesures d'usure, un contact permanent est maintenu pendant les allers retours de la bille sur le dépôt. Le nombre de passages est croissant pour chacune des pistes. La résistance à l'usure est quantifiée comme correspondant aux nombres de passage minimum pour user totalement le dépôt.

Dans le cas de cette étude le nombre de passage par pistes sont respectivement 10, 30 50, 100, 200 et 300 passages.

Chaque mesure a fait l'objet de 5 répliquas.

Les résultats des tests de résistance à l'usure seront quantifiés comme décrit dans le tableau ci-dessous :

[Tableaux23]

Résistance à l'usure	Evaluations
0-10 passages de la bille	--
10-30 passages de la bille	-
30-50 passages de la bille	+

Revendications

[Revendication 1]

Composition, notamment cosmétique, comprenant :

a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) qui contien(nen)t et de préférence consistant en, plusieurs unités répétitives choisies parmi les unités (**A**) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

$[-O-CH(R^1)-CH_2-C(O)-]$ unité (**A**)

unités polymériques (**A**) dans lesquelles :

- **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, non cyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou cyclique saturée ou insaturée, aromatique ou non aromatique, comprenant de 5 à 28 atomes de carbones ; de préférence la chaîne hydrocarbonée est choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ;

ladite chaîne hydrocarbonée étant :

- éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide $-C(O)-N(R_a)_2$ ou $-C(S)-N(R_a)_2$, g) cyano, h) iso(thio)cyanate, i) (hétéro)aryle tel que phényle ou furyl, et j) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, époxyde ou dithiolane, k) actif cosmétique ; l) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique, m) thiosulfate et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, ou (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; **R_b** et **R_c**, identiques ou

différents, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₄)alkoxy particulièrement un seul substituant ; de préférence choisi parmi b) halogène, et j) tel que epoxide ; et/ou

- éventuellement interrompue par un ou plusieurs a') hétéroatomes tels que O, S, N(R_a), et Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide avec **r** valant 1 ou 2, **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène, **R_b** et **R_c**, étant tels que définis précédemment ; et

b) un ou plusieurs latex de polyuréthane ; et

c) éventuellement un ou plusieurs corps gras ; de préférence liquides à 25 °C et à pression atmosphérique ; et

d) éventuellement un ou plusieurs tensioactifs ; et

e) de l'eau,

de préférence la composition C1 comprend c) un ou plusieurs corps gras et d) un ou plusieurs tensioactifs et e) de l'eau.

[Revendication 2]

Composition C1', selon la revendication précédente, comprenant :

a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) qui contien(nen)t et de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités **(A)** et **(B)** suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

-[O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité **(A)**

-[O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité **(B)**

unités polymériques **(A)** et **(B)** dans lesquelles :

– **R'**est tel que défini dans la revendication précédente ; et/ou

- éventuellement interrompue par un ou plusieurs a') hétéroatomes tels que O, S, N(R_a), et Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide avec **r** valant 1 ou 2, **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène, **R_b** et **R_c**, étant tels que

définis précédemment ;

- **R²** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier choisi parmi (C₃-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₃-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkyle ou (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche deux atomes de carbone ; et

b) un ou plusieurs latex de polyuréthane ; et

c) éventuellement un ou plusieurs corps gras ; de préférence liquides à 25 °C et à pression atmosphérique ; et

d) éventuellement un ou plusieurs tensioactifs ; et

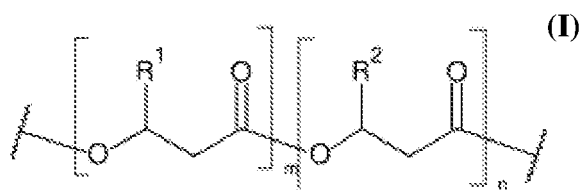
e) de l'eau,

étant entendu que :

- (**A**) est différent de (**B**) et
- de préférence la composition C1' comprend c) un ou plusieurs corps gras et d) un ou plusieurs tensioactifs et e) de l'eau.

[Revendication 3]

Composition C1 ou C1' selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t le motif de répétition de formule (I), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :



Formule (I) dans laquelle :

- **R¹** et **R²** sont tels que défini dans la revendication 1 ;
- **m** et **n** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;

de préférence $m > n$ lorsque **R¹** et **R²** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu – plus préférentiellement lorsque **R¹** et **R²** sont alkyle linéaire alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone ; et

de préférence $m < n$ lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou interrompu, et **R²** représente un groupe alkyle.

[Revendication 4]

Composition C1 ou C1' selon la revendication 1, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t trois unités polymériques différentes répétitives (**(A)**), (**(B)**) et (**(C)**), de préférence consiste en 3 unités polymériques différentes (**(A)**), (**(B)**) et (**(C)**), suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs solvates tels que les hydrates :

-[-O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité (**(A)**)

-[-O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité (**(B)**)

-[-O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité (**(C)**)

unités polymériques (**(A)**), (**(B)**) et (**(C)**) dans lesquelles :

- **R¹**, et **R²** sont tels que définis dans la revendication 1 ou 2 ;
- **R³** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** dans la revendication 1 ou 2 ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₁-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₂-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹**, ou alors correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹**

auquel on retranche au moins trois atomes de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche quatre atomes de carbone ; et

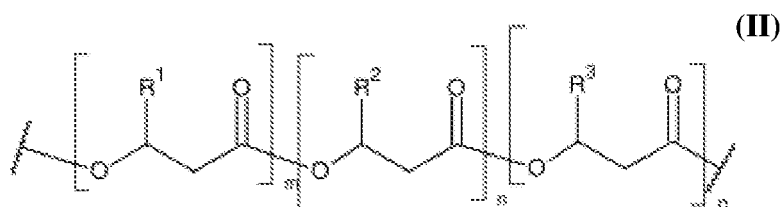
étant entendu que :

- (A) est différent de (B) et (C), (B) est différent de (A) et (C), et (C) est différent de (A) et (B) ; et

de préférence lorsque R^1 , R^2 et R^3 représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (A) est supérieur au pourcentage molaire en unité (B), et supérieur au pourcentage molaire en unité (C) – plus préférentiellement lorsque R^1 , R^2 et R^3 sont alkyle linéaire, alors R^1 est un groupe alkyle en C_5 - C_{13} ; et R^2 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 2 atomes de carbone, et R^3 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 4 atomes de carbone, et

de préférence lorsque R^1 représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (A) est inférieur au pourcentage molaire en unité (B) et au pourcentage molaire en unité (C) notamment si R^2 représente un groupe alkyle et/ou R^3 représentent un groupe alkyle ;

plus préférentiellement le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t le motif de répétition de formule (II), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :



Formule (II) dans laquelle :

- R^1 , R^2 et R^3 , sont tels que défini précédemment ;
- m , n et p , sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence

la somme $n + m + p$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;

de préférence $m > n + p$ lorsque **R¹**, **R²** et **R³** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu - plus préférentiellement lorsque **R¹**, **R²** et **R³** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 2 atomes de carbone, et **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 4 atomes de carbone; et

de préférence $m < n + p$ lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitués et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompu, et **R²** et **R³** représentent un groupe alkyle.

[Revendication 5]

Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t quatre unités polymériques différentes répétitives (**(A)**), (**(B)**), (**(C)**), et (**(D)**) de préférence consiste en 4 unités polymériques différentes (**(A)**), (**(B)**), (**(C)**), et (**(D)**), suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :

-[-O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité (**(A)**)

-[-O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité (**(B)**)

-[-O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité (**(C)**)

-[-O-CH(R⁴)-CH₂-C(O)-]- unité (**(D)**)

unités polymériques (**(A)**), (**(B)**), (**(C)**) et (**(D)**) dans lesquelles :

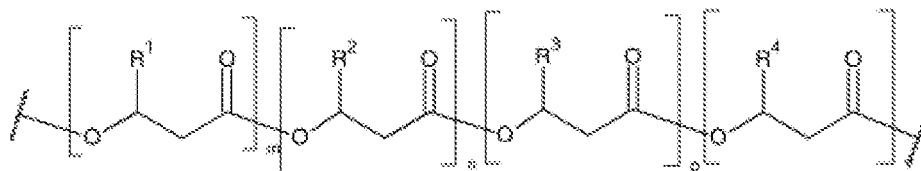
- **R¹**, **R²** et **R³** sont tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 4 ;
- **R⁴** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** dans une quelconque des revendications précédentes ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié

éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ tel que défini précédemment ; et

étant entendu que :

- (A) est différent de (B), (C) et (D), (B) est différent de (A), (C) et (D), et (C) est différent de (A), (B) et (D) ; et (D) est différent de (A), (B) et (C) ;
- de préférence lorsque **R¹**, **R²**, **R³** et **R⁴** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (A) est supérieur au pourcentage molaire en unité (B), supérieur au pourcentage molaire en unité (C), et supérieur au pourcentage molaire en unité (D) - plus préférentiellement lorsque R¹, R², R³ et R⁴ sont alkyle linéaire, alors R¹ est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et R² représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 2 atomes de carbone, R³ représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 4 atomes de carbone, et R⁴ représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 6 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (A) est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), et est inférieur au pourcentage molaire en unité (C), notamment si **R²** représente un groupe alkyle et/ou **R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ;

plus préférentiellement le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule **(III)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :



(III)

Formule **(III)** dans laquelle :

- **R¹, R², R³, et R⁴** sont tels que défini précédemment ;
- **m, n, p, et v** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p + v$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;

de préférence lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + v$ - plus préférentiellement lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone, **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 4 atomes de carbone, et **R⁴** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 6 atomes de carbone ; et de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou interrompu, et **R² et R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** représente un groupe un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou interrompu alors $n > m + v$; plus préférentiellement $n + p > m + v$.

[Revendication 6]

Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t cinq unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, et **(E)** de préférence consiste en 5 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)**, **(C)**,

(**D**), et (**E**) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates:

-[O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité (**A**)

-[O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité (**B**)

-[O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité (**C**)

-[O-CH(R⁴)-CH₂-C(O)-]- unité (**D**)

-[O-CH(R⁵)-CH₂-C(O)-]- unité (**E**)

unités polymériques (**A**), (**B**), (**C**), (**D**) et (**E**) dans lesquelles :

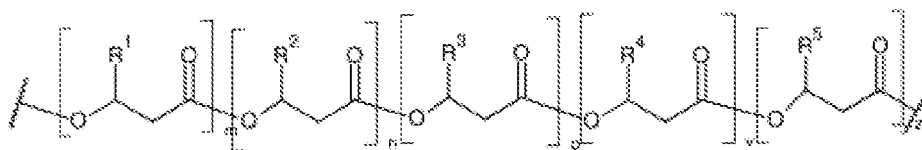
- **R¹, R², R³ et R⁴** sont tels que définis dans une quelconque des revendications précédentes ; et
- **R⁵** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à l) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ ; de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R⁴ auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R⁴ auquel on retranche au moins 2 atomes de carbone, de préférence auquel on retranche 2 atomes de carbone ;

étant entendu que :

- (**A**) est différent de (**B**), (**C**), (**D**) et (**E**) ; (**B**) est différent de (**A**), (**C**), (**D**) et (**E**), et (**C**) est différent de (**A**), (**B**), (**D**) et (**E**) ; (**D**) est différent de (**A**), (**B**), (**C**) et (**E**) ; et (**E**) est différent de (**A**), (**B**), (**C**) et (**D**) ;
- de préférence lorsque **R¹, R², R³, R⁴ et R⁵** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (**A**) est supérieur au pourcentage molaire en unité (**B**), supérieur au pourcentage molaire en unité (**C**), et

- supérieur au pourcentage molaire en unité **(D)**, supérieur au pourcentage molaire en unité **(E)** - plus préférentiellement lorsque R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 sont alkyle linéaire, alors R^1 est un groupe alkyle en C_5 - C_{13} ; et R^2 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustraite 2 atomes de carbone, R^3 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustraite 4 atomes de carbone, R^4 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustraite 6 atomes de carbone, et R^5 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustraite 8 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité **(A)** est inférieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, est inférieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, et est inférieur au pourcentage molaire en unité **(C)**, notamment si **R²** représente un groupe alkyle et/ou **R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** et **R⁵** représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ;

plus préférentiellement le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule **(IV)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :



(IV)

Formule **(IV)** dans laquelle :

- **R¹, R², R³, R⁴ et R⁵** sont tels que défini précédemment ;
- **m, n, p, v et z** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p + v + z$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;
- de préférence lorsque **R¹, R², R³, R⁴ et R⁵** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + v + z$;
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, **R² et R³** représentent un groupe alkyle et les groupes **R⁴ et R⁵** représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors $n > m + v + z$; plus préférentiellement $n + p > m + v + z$.

[Revendication 7]

Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée (C₅-C₂₈) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, plus particulièrement **R¹** est un groupe alkyle substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à k), ledit groupe alkyle comprenant 5 à 12, de préférence entre 6 et 10 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 7 et 9 atomes de carbone tel que n-octyle ; de préférence **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, filtres UV, h) (hétéro)aryle tel que phényle ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique tel que défini précédemment et X représentant a') O, S, N(R_a), b') carbonyle, c') ou leurs associations de a') avec b') tels que ester, amide, urée ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel

que benzyle, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène ; encore plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, d) (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que époxyde, h) (hétéro)aryle tel que phényle ou furyl, k) R-X avec R représentant un groupe choisi parmi α cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, et X représentant a') O, S, N(R_a) de préférence S ; R_a représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C_1-C_4)alkyle, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène ; mieux ladite chaîne hydrocarbonée R^1 est substituée en bout de chaîne du côté opposé de l'atome de carbone qui porte ledit radical R^1 .

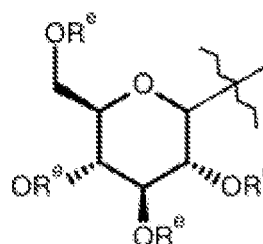
[Revendication 8]

Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R^1 représente une chaîne hydrocarbonée, notamment alkyle, en particulier en C_7-C_{20} , plus particulièrement en C_8-C_{18} , encore plus particulièrement en C_9-C_{16} , qui est interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec R_a étant tel que défini dans les revendications précédentes, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène; de préférence un groupe alkyle qui est interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S ; de préférence ladite chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est linéaire.

[Revendication 9]

Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R^1 est de formule suivante $-(CH_2)_r-X-(ALK)_u-G$ avec X étant tel que défini précédemment, en particulier représentant O, S, N(R_a), de préférence S, ALK représente une chaîne (C_1-C_{10})alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, plus particulièrement (C_1-C_8)alkylène, r représente un entier compris inclusivement entre 6 et 11, de préférence entre 7 et 10 tel que 8 ; u vaut 0 ou 1 ; et G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle, cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que

acyl, de préférence Suc représente



avec R^e re-

présentant un groupe $R^f-C(O)-$, avec R^f représentant un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyl. De préférence lorsque u vaut 0, G représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre tel que défini précédemment. Selon une autre variante avantageuse lorsque u vaut 1, G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle.

- [Revendication 10] Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) comportent un radical R^2 choisi parmi (C_1-C_{28})alkyle, linéaire ou ramifié, et (C_2-C_{28})alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire ; particulièrement (C_3-C_{20})alkyle ou (C_3-C_{20})alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche au moins deux atomes de carbone.
- [Revendication 11] Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) comportent un radical R^2 est un groupe (C_1-C_8)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, particulièrement en (C_2-C_6)alkyle, de préférence en (C_4-C_6)alkyle tel que n-pentyle ou n-hexyle ; ou alors R^2 est un groupe (C_3-C_8)alkyle ramifié, particulièrement en (C_4-C_6)alkyle, de préférence en (C_4-C_5)alkyle ramifié tel que isobutyle.
- [Revendication 12] Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications 1, 3, 4 à 11, dans laquelle le ou les copolymères PHA sont tels que, lorsque R^1 représente un groupe (C_3-C_{30})alkyle, l'unité (A) est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5% à 99%, plus préférentiellement de 50% à 99% , plus particulièrement de 60% à 99% et encore plus préférentiellement de 70 % à 99%. Selon ce mode de réalisation, l'unité (B) est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 2 à 40 % ; et l'unité (C) est présente de préférence en un

pourcentage molaire allant de 0,5 à 20 % par rapport à l'ensemble des unités **(A)**, **(B)** et **(C)**.

- [Revendication 13] Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications 1, 3, 4 à 11, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) sont tels que lorsque **R**¹ représente chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ladite chaîne hydrocarbonée étant substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que définis précédemment,
- l'unité **(A)** est présente en un pourcentage molaire allant de 0,1 à 99 %, préférentiellement un pourcentage molaire allant de 0,5 et 50 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 et 40 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 2 et 30 %, mieux un pourcentage molaire allant de 5 et 20 % ; encore mieux un pourcentage molaire allant de 10 et 30 % en mole d'unité **(A)** ; et
 - l'unité **(B)** est présente en un pourcentage molaire allant de 1 % à 99,5 %, de préférence de 1 % à 90 %, plus préférentiellement de 2 % à 70 %, tout particulièrement de un pourcentage molaire de 2 à 10 % ; et
 - l'unité **(C)** est présente en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 20 %, par rapport à l'ensemble des unités **(A)**, **(B)** et **(C)** ; avantageusement, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent de 2 % à 10 % en mole d'unité **(B)** ; et de 0,5 % à 7 % en mole d'unité **(C)**, plus avantageusement le copolymère comprend de 5 % à 35 % en mole d'unité **(B)** ; et de 0,5 % à 7 % en mole d'unité **(C)**..

- [Revendication 14] Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA qui comprennent les unités répétitrices **(A)** suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géo-

métriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

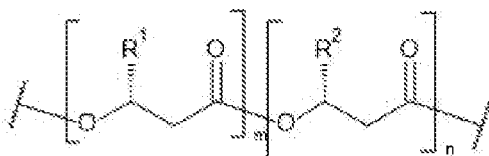
(A)	R ¹
A1	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -COOH
A2	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -H
A3	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -OH
A4	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -NH ₂
A5	-ALK ₁ -S-Cycl'
A6	-ALK ₁ -S-CH ₂ -Fur
A7	-ALK ₁ -S-Suc
A8	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -Ar
A9	-ALK ₁ -Hal
A10	-ALK ₁ -CN
A11	-ALK ₁ -CH=CR _r R _w
A12	-ALK ₂ -H

Unité répétitive A1 à A12 dans lesquelles :

- ALK₁ représente un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié, plus préférentiellement linéaire ;
- ALK₂ représentent un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié ;
- R_r et R_w désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle (C₁-C₄ tel que méthyle, de préférence R_r et R_w sont identiques ;
- Hal représente un atome d'halogène tel que brome ;
- Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényl ;
- Cycl' : représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle ou hétérocycloalkyle tel que dithiolane ou époxyde de préférence époxyde ;
- Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;
- Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl en particulier acétyle.

Particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹ est de configuration (R).

[Revendication 15] Composition C1 ou C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) comprennent les unités répétitives suivantes ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :



Composés	R ¹	R ²
(1)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(2)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(3)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₈ -OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(4)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -NH ₂	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(5)	-(CH ₂) ₈ -S-Cycl	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(6)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Fur	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(7)	-(CH ₂) ₈ -S-Suc	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(8)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -Ar	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(9)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Ar'	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(10)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(11)	-(CH ₂) ₈ -Hal	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(12)	-(CH ₂) ₈ -CN	-(CH ₂) ₅ -CH ₃

(13)		$-(CH_2)_5-CH_3$
(14)	$-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_5-CH_3$
(15)	$-(CH_2)_4-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$
(16)	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-(CH_2)_3-CH_3$
(17)	$-(CH_2)_6-CH_3$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(18)	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_6-CH_3$
(19)	$-(CH_2)_3-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(20)	$-(CH_2)_8-CH=CH_2$	$-(CH_2)_5-CH_3$
(21)	$-(CH_2)_2-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$

m et n sont tels que définis précédemment, Hal représente un atome d'halogène tel que brome et t représente un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 3 et 8 tel que 6.

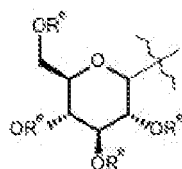
Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényl ;

Ar' : représente un groupe (C₁-C₄)alkyl(hétéro)aryle tel que t-Butylphényl, de préférence 4-*t*-butylphényl ;

Cycl : représente un groupe cyclohexyle ;

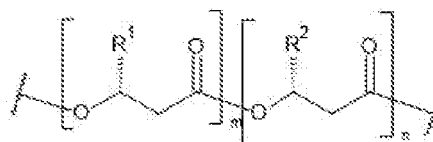
Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;

Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl, de préférence Suc représente :

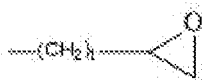


avec R^6 représentant un groupe $R^1-C(O)-$, avec R^1 représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyl.

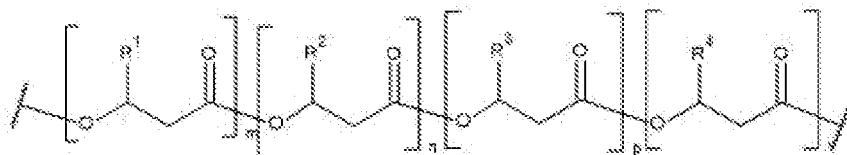
plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont de formule suivante, ainsi que leurs isomères optiques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :



Composés	R ¹	R ²
(1')	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
(2')	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
(3')	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₈ -OH	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
(4')	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -NH ₂	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
(5')	-(CH ₂) ₈ -S-Cycl	-(CH ₂) ₈ -CH ₃
(6')	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Fur	-(CH ₂) ₈ -CH ₃

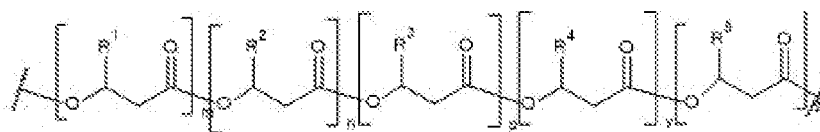
(7')	$-(CH_2)_n-S-Suc$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(8')	$-(CH_2)_n-S-(CH_2)_t-Ar$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(9')	$-(CH_2)_n-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(10')	$-(CH_2)_n-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(11')	$-(CH_2)_n-Hal$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(12')	$-(CH_2)_n-CN$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(13')		$-(CH_2)_n-CH_3$
(14')	$-(CH_2)_n-Ar$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(15')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(16')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(17')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(18')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(19')	$-(CH_2)_n-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(20')	$-(CH_2)_n-CH=CH_2$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(21')	$-(CH_2)_n-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(22')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(23')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(24')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$

M, n, Hal, t, Ar, Ar', Cycl, Fur, et Suc sont tels que définis précédemment pour les composés (1) à (14).

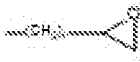
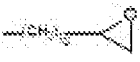
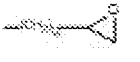


Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(25)	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(26)	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-CH_3$
(27)	$-(CH_2)_n-CN$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-CN$
(28)	$-(CH_2)_n-Ar$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-Ar$

S



Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(29)	-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	-(CH ₂) ₇ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₇ -CH=CH ₂
(30)	-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	-(CH ₂) ₇ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂
(31)	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	-CH ₃
(32)	-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ -CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH ₃

(33)	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$
(34)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$
(35)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-OH$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-OH$
(36)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-NH_2$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-NH_2$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-NH_2$
(37)	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_8-S-Cycl$
(38)	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$
(39)	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_8-S-Suc$
(40)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$
(41)	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$
(42)	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$
(43)	$-(CH_2)_8-Hal$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-Hal$	$-(CH_2)_8-Hal$
(44)		$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$		

de préférence le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15), (16) et (17) notamment (16) ; plus particulièrement le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15'), (16') et (17') notamment (16') ; plus préférentiellement le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (25), (26), (31) et (32)

notamment (26).

[Revendication 16] Composition C1 ou C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle b) le ou les latex de polyuréthane est(sont) susceptible(s) d'être obtenu(s) à partir :

B₁) d'au moins un polyol choisi parmi :

- B₁₁) un polyester polyol issu de la réaction de :
 - au moins un polyol B₁₁₁) avec
 - au moins un acide polycarboxylique B₁₁₂) et
 - éventuellement B₁₁₃) au moins un monoacide carboxylique ;
- B₁₂) un diol ; et
- le mélange de B₁₁) et B₁₂) ; et

B₂) d'au moins un polyisocyanate, de préférence un diisocyanate, en particulier aliphatique ou cycloaliphatique et ses mélanges ; et

B₃) d'au moins un monomère hydrophile choisi parmi :

- B₃₁) les composés porteurs d'une fonction acide, notamment carboxylique, ou d'une fonction basique, notamment amine primaire, secondaire ou tertiaire, et comprenant en outre au moins une fonction hydroxyle, de préférence au moins deux fonctions hydroxyles, en particulier deux fonctions hydroxyles tel que l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique et
- B₃₂) les composés diamminés de formule $H_2N-R_5-NH_2(X)$ dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ; et

B₄) éventuellement d'au moins un composé aminé qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques ;

plus particulièrement le ou les latex de polyuréthane b) est(sont) susceptible(s) d'être obtenu(s) à partir :

B₁) d'au moins un polyol choisi parmi :

- B₁₁) au moins un polyester polyol issu de la réaction de :
 - au moins un polyol B₁₁₁) tel que le néopentylglycol, l'hexanediol, le butanediol avec
 - au moins un acide polycarboxylique B₁₁₂) comme

l'acide adipique, l'acide succinique et éventuellement B₁₁₃) au moins un monoacide carboxylique de préférence l'acide abiétique ou la colophane ; et/ou B₁₂) au moins un diol; et leur mélange ; et

B₂) d'au moins un polyisocyanate, de préférence au moins un diisocyanate, en particulier aliphatique ou cycloaliphatique comme l'isocyanate de 3-isocyanatométhyle-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-méthane hexaméthylène diisocyanate et leur mélange ; et

B₃) d'au moins un monomère hydrophile choisi parmi B₃₁) les composés porteurs d'une fonction acide, par exemple une fonction carboxylique, ou d'une fonction basique, par exemple une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et comprenant en outre au moins une fonction hydroxyle, de préférence au moins deux fonctions hydroxyles, en particulier deux fonctions hydroxyles tel que l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique et/ou B₃₂) au moins un composé diaminé de formule $H_2N-R_5-NH_2(X)$ dans laquelle R_5 représente un radical alkylène substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques tel que carboxy; et

B₄) éventuellement au moins au moins un composé aminé qui n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

[Revendication 17] Composition C1 ou C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle b) le ou les latex de polyuréthane b) est(sont) choisie(s) parmi les polyuréthanes de noms INCI suivants : polyurethane-32, polyurethane-32, polyurethane-34, polyurethane-35, polyurethane-48, polyurethane-93, et polyurethane-99 et leurs mélanges.

[Revendication 18] Composition C1 ou C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle :
la quantité totale du ou des latex de polyuréthane b) en matière sèche, présentes dans la composition C1 ou C1', est comprise entre 0,01 % et 30 % en poids, plus préférentiellement de 0,05 % à 28 % en poids, et mieux encore de 0,1 % à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 19] Composition C1 ou C1' selon l'une quelconque des revendications pré-

cédentes, qui comprend c) un ou plusieurs corps gras, de préférence liquide à 20 °C et à pression atmosphérique, particulièrement choisis parmi :

- les hydrocarbures en particulier les alcanes, les huiles d'origine animale,
- les huiles d'origine végétale,
- les glycérides ou huiles fluorées d'origine synthétique,
- les alcools gras,
- les esters d'acide gras et/ou d'alcool gras,
- les cires non siliconées, les silicones ; et
- leur mélanges ;

en particulier le ou les corps gras liquide hydrocarbonées sont des huiles hydrocarbonées de préférence volatiles ou sont un mélange d'huiles différentes volatiles, de préférence choisis la ou les huiles volatiles sont choisies parmi les alcanes, linéaires ou ramifiés, en C₈-C₁₄, plus préférentiellement en C₉-C₁₃ encore plus préférentiellement en C₉-C₁₂ plus particulièrement choisis parmi l'undécane, le dodécane, le tridécane, et l'isododécane ; ou un mélange d'huiles différentes, volatiles de préférence comprenant de l'isododécane dans le mélange, ou un mélange d'undécane et de tridécane.

[Revendication 20]

Composition C1 ou C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend c) un ou plusieurs corps gras, de préférence liquide à 20 °C et à pression atmosphérique, particulièrement choisis parmi :

- les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, de macadamia, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de maïs, d'arara, de coton, d'abricot, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ;
- les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, notamment 6 à 30 atomes de carbone ; et notamment l'isononanoate d'isononyle ;

et plus particulièrement les esters de formule R^d-C(O)-O-R^e dans laquelle R^d représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R^e représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates, les myristates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle et le myristate d'isopropyle ; plus préférentiellement les esters

de formule $R^d-C(O)-O-R^e$ dans laquelle R^d représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 8 à 10 atomes de carbone et R^e représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 12 à 18 atomes de carbone ;

- les hydrocarbures et notamment les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, volatils ou non volatils, tels que les isoparaffines en C_5-C_{60} , éventuellement volatiles tels que l'isododécane, le Parléam (polyisobutène hydrogéné), l'isohexadécane, le cyclohexane, ou les 'ISOPARS' et leur mélange; ou bien les alcanes issus de l'hydrogénation / réduction complète de mélanges d'acides gras issu d'huile de Cocos Nucifera (Noix de coco) tels que le dodécane ; ou bien le mélange d'alcanes en C_9-C_{12} , dont les chaînes comprennent de 9 à 12 atomes de carbone, de préférence des alcanes linéaires ou ramifiés, en C_9-C_{12} en particulier comprenant le dodécane ; ou bien les huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné ;

- les éthers ayant 6 à 30 atomes de carbone ;

- les cétones ayant 6 à 30 atomes de carbone ;

- les monoalcools gras aliphatiques ayant 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupe de substitution, tels que l'alcool oléique, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol, l'octyldodécanol et l'alcool linoléique ;

- les polyols ayant 6 à 30 atomes de carbone, tels que l'hexylène glycol ;
et

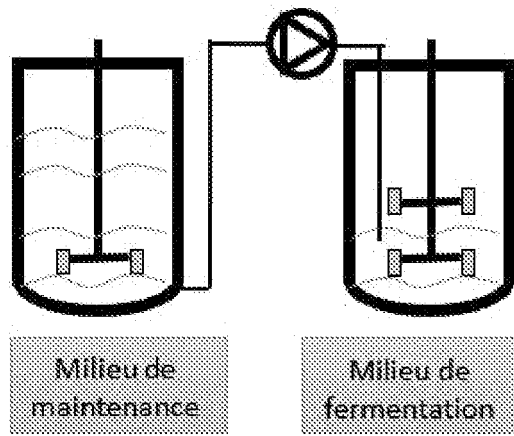
- leurs mélanges tels que les mélanges d'esters d'acide gras linéaire ou ramifié en C_8-C_{10} et d'alcool gras en $C_{12}-C_{18}$ et d'alcanes issus de l'hydrogénation / réduction complète de mélanges d'acides gras issu d'huile de Cocos Nucifera (Noix de coco) en particulier dodécane tels que les mélanges de cococaprylate / caprate et de dodécane ; ou les mélanges d'alcanes en C_9-C_{12} , dont les chaînes comprennent de 9 à 12 atomes de carbone, de préférence des alcanes linéaires ou ramifiés, en C_9-C_{12} en particulier comprenant le dodécane ; de préférence le ou les corps gras liquide(s) hydrocarboné(s) iii) est(sont) choisi(s) parmi les alcanes en C_6-C_{16} , linéaires ou ramifiés, de préférence en C_8-C_{14} , plus préférentiellement en C_9-C_{13} encore plus préférentiellement en C_9-C_{12} , et encore plus préférentiellement les alcanes sont volatiles et choisis parmi l'undécane, le dodécane, l'isododécane, tridécane, et leur mélange comprenant notamment du dodécane, de l'isododécane ou un mélange d'undécane et de tridécane ;

ou alors le ou les corps gras liquide(s) iii) est(sont) un mélange

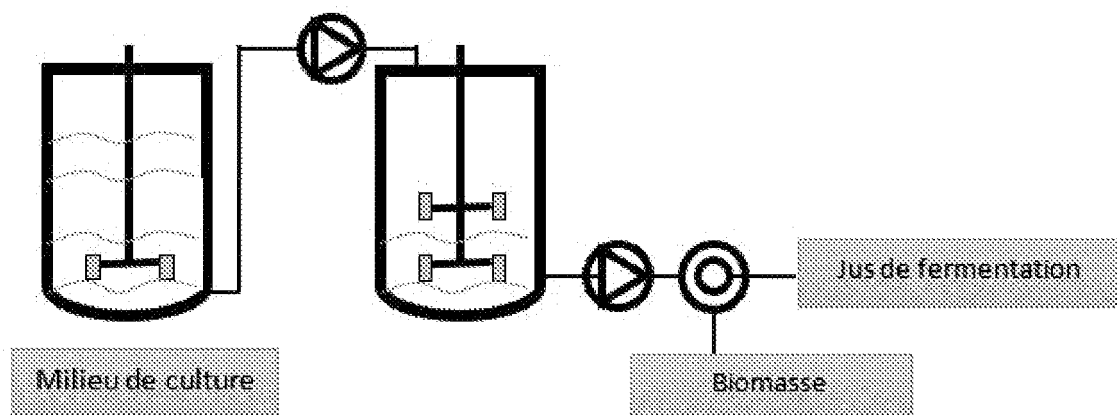
d'huile(s) non volatile(s) et d'huile(s) volatile(s) notamment comprenant comme huile volatile l'isododécane, l'undécane, le dodécane, l'isododécane, et/ou le tridécane, plus préférentiellement l'isododécane ; comme mélange huile volatile et non volatile on peut citer le mélange d'isododécane et d'isononanoate d'isononyle ; et plus préférentiellement lorsque le ou les corps gras sont un mélange d'huile volatile et non volatile, la quantité en huile volatile est supérieure à la quantité en huile non volatile.

- [Revendication 21] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend en outre un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, de préférence les pigments ; plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7 sel de métal alcalin de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge.
- [Revendication 22] Procédé de traitement des matières kératiniques de préférence α) les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou β) la peau humaine, en particulier des lèvres, par application de la composition telle que définie dans une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 23] Utilisation cosmétiques de la composition selon une quelconque des revendications 1 à 21.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 901825
FR 2114385

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2021/093546 A1 (LAM HUBERT TUNCHIAO [US] ET AL) 1 avril 2021 (2021-04-01) * alinéa [0003] * * alinéa [0017] - alinéa [0019] * * revendications * -----	1-4, 7-14, 16-23	A61K8/85 A61K8/87 A61K8/49 A61K8/60 A61K8/31 A61K8/92 A61K8/34
Y	WO 2020/128050 A1 (OREAL [FR]) 25 juin 2020 (2020-06-25) * revendications * -----	1-4, 7-14, 16-23	A61K8/37 A61K8/35 A61K8/9783 A61Q1/02 A61Q1/06
Y	WO 2018/178899 A1 (BIO ON SPA [IT]) 4 octobre 2018 (2018-10-04) * page 3, ligne 21 - ligne 30 * * page 6, ligne 25 - ligne 32 * * page 7, ligne 20 - ligne 25 * -----	1-4, 7-14, 16-23	A61Q19/00
Y	US 2020/268637 A1 (CZARNECKI RICHARD JOHN [US]) 27 août 2020 (2020-08-27) * alinéa [0082] - alinéa [0086] * * revendications * -----	1-4, 7-14, 16-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
A	FILLARDET LAURENCE: "SPHERICAL POWDER OF PHA FOR COSMETIC APPLICATIONS", RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, UK, GB, vol. 667, no. 62, 1 novembre 2019 (2019-11-01), page 1187, XP007147885, ISSN: 0374-4353 [extrait le 2019-10-15] * le document en entier * -----	1-23	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 septembre 2022		Cismaru, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2114385 FA 901825**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-09-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2021093546 A1	A1	01-04-2021	CN 114555046 A	27-05-2022
			EP 4013377 A1	22-06-2022
			KR 20220063240 A	17-05-2022
			US 2021093546 A1	01-04-2021
			WO 2021067158 A1	08-04-2021

WO 2020128050 A1	A1	25-06-2020	CN 113164348 A	23-07-2021
			EP 3897535 A1	27-10-2021
			FR 3090365 A1	26-06-2020
			JP 2022514244 A	10-02-2022
			KR 20210091260 A	21-07-2021
			US 2022008317 A1	13-01-2022
			WO 2020128050 A1	25-06-2020

WO 2018178899 A1	A1	04-10-2018	BR 112019020152 A2	22-04-2020
			CN 110753569 A	04-02-2020
			EP 3600558 A1	05-02-2020
			JP 2020512365 A	23-04-2020
			KR 20200007779 A	22-01-2020
			RU 2019133535 A	30-04-2021
			US 2021113450 A1	22-04-2021
			WO 2018178899 A1	04-10-2018

US 2020268637 A1	A1	27-08-2020	AUCUN	
