

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 août 2010 (05.08.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2010/086563 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 18/61 (2006.01) A61K 8/898 (2006.01)  
C08G 18/10 (2006.01) C08G 77/452 (2006.01)  
C08J 3/07 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2010/050141

(22) Date de dépôt international :

29 janvier 2010 (29.01.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0950602 30 janvier 2009 (30.01.2009) FR  
61/151,200 10 février 2009 (10.02.2009) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
SCHULTZE, Xavier [FR/FR]; 43, allée Robillard,  
F-93320 Les Pavillons sous Bois (FR). PLOS, Grégory  
[FR/FR]; 11, rue Christiani, F-75018 Paris (FR).  
DORKEL, Jocelyne [FR/FR]; 4 bis, rue du Clos sous les  
Vignes, F-95130 Le Plessis - Bouchard (FR).

(74) Mandataire : DODIN, Catherine; L'Oréal, River Plaza -  
DIPI, 25-29, quai Aulagnier, F-92665 Asnières-sur-Seine  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : AQUEOUS COPOLYMER DISPERSION OF POLYSILOXANE/POLYUREA, COSMETIC COMPOSITION COMPRISING THE SAME METHOD FOR COSMETIC TREATMENT AND METHOD FOR PREPARATION

(54) Titre : DISPERSION AQUEUSE DE COPOLYMERE POLYSILOXANE/POLYUREE, COMPOSITION COSMETIQUE LA COMPRENANT, PROCEDE DE TRAITEMENT COSMETIQUE ET PROCEDE DE PREPARATION

(57) Abstract : The invention relates to an aqueous dispersion of polysiloxane/polyurea copolymer and a method for preparation thereof comprising the steps: solubilisation of the copolymer in an organic phase, preparation of an aqueous phase comprising one or more anionic surfactants, mixing the organic and aqueous phase followed by emulsification. The invention further relates to a cosmetic composition comprising said dispersion and a cosmetic treatment using said composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée, ainsi qu'un procédé pour sa préparation comprenant les étapes de : solubilisation du copolymère dans une phase organique; préparation d'une phase aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs anioniques; mélange des phase organique et aqueuse, puis émulsification. L'invention concerne également une composition cosmétique comprenant ladite dispersion, ainsi qu'un procédé de traitement cosmétique employant ladite composition.



WO 2010/086563 A1

**Dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée, composition cosmétique la comprenant, procédé de traitement cosmétique et procédé de préparation**

- 5 La présente invention a trait à des dispersions aqueuses de copolymères siliconés, notamment non ioniques et donneurs de liaisons hydrogène, aux compositions cosmétiques les comprenant, ainsi qu'à leur utilisation, en particulier pour traiter cosmétiquement les cheveux.
- 10 La mise en forme des cheveux est généralement apportée par un dépôt de polymère filmogène à la surface de la fibre, via l'utilisation d'un produit de coiffage. Il est important que ce polymère ait une bonne affinité avec la fibre, de bonnes propriétés coiffantes tout en gardant un toucher cosmétique agréable, notamment une bonne douceur et une absence de collant. Ce mode de mise en forme pose
- 15 néanmoins quelques problèmes, notamment de rémanence dans le temps: en effet, le polymère peut se fragiliser sous les contraintes de la coiffure; des problèmes de rémanence à l'humidité: la mise en forme pouvant être éliminée par lavage à l'eau ou en présence de tensio-actifs; ou encore des problèmes de touchers dits chargés, touchers rêches et/ou non naturels.
- 20 Par ailleurs, des compositions à faible teneur en composés organiques volatils (VOC) sont tout particulièrement recherchées.

La mise en forme des cheveux peut aussi être effectuée par un traitement chimique de la fibre tel que la permanente. Dans ce cas, la mise en forme du cheveu a

25 une durabilité améliorée par rapport à la mise en forme grâce à un produit de coiffage. Cependant, ce gain en durabilité se fait par l'intermédiaire d'un traitement chimique modifiant généralement de façon intime les protéines du cheveu et susceptible d'entraîner une dégradation plus ou moins importante des propriétés physico-chimiques de la fibre, notamment de sa douceur, son hydrophilie et/ou sa

30 résistance mécanique intrinsèque.

Un des buts de la présente invention est donc de proposer un moyen permettant d'arriver à faire une mise en forme durable et non dégradante de la fibre.

- 35 Les demandeurs ont découvert de façon surprenante que l'utilisation d'une dispersion aqueuse de copolymère siliconé non ionique pouvait permettre d'apporter une telle mise en forme durable dans le temps et non dégradante pour la fibre.

40 Cependant, l'introduction d'eau dans des compositions comprenant des polymères siliconés non ioniques est difficile. En effet, si le polymère siliconé ne possède pas de greffons hydrophiles et/ou si des concentrations élevées en tensio-actifs ne sont pas introduites dans la formulation, il survient une précipitation de la silicone rendant sa formulation impossible.

L'ajout de hautes concentrations en tensioactifs n'est pas non plus toujours souhaitable. En particulier dans des applications non rincées, le tensioactif non éliminé peut entraîner une modification des propriétés mécaniques des dépôts, notamment une plastification, ou l'apparition de touchers dits chargés (gras, transférant sur les doigts) en particulier dans le domaine capillaire.

Il est connu, dans l'art antérieur, de préparer des dispersions aqueuses de polymères siliconés.

Ainsi, le document US2005137327 décrit la synthèse de dispersions aqueuses de polyorganosiloxane/polyurée par un procédé qui consiste à disperser un organopolysiloxane terminé par des groupements amines dans une solution aqueuse acide comprenant de préférence un tensioactif, à ajouter un diisocyanate puis à ajouter une base de manière à revenir à pH neutre et provoquer la polycondensation de l'organopolysiloxane aminé sur le diisocyanate, afin d'obtenir au final un copolymère polyorganosiloxane/polyurée en dispersion.

Cependant, cette approche nécessite la manipulation de diisocyanates qui peuvent poser des problèmes de toxicité. De plus, les diisocyanates peuvent réagir au contact de l'eau et former une quantité plus ou moins importante de diamines susceptibles d'intervenir dans la polymérisation : ce phénomène peut influencer la polymérisation, voire nuire à son contrôle ainsi qu'à la nature de la dispersion finale obtenue. Enfin, l'ajout d'acide dans un premier temps, puis d'une base dans un deuxième temps peut être problématique pour des composés sensibles en milieu alcalin et acide. De plus, ce procédé engendre la formation de sels qui peuvent nuire aux compositions comprenant ultérieurement les dispersions ainsi préparées.

Le brevet FR2708199 décrit quant à lui la synthèse de dispersions aqueuses de polyuréthanes/polyurées anioniques ou cationiques. Selon le procédé décrit, il est nécessaire d'introduire une quantité suffisamment importante de groupements ioniques pour permettre une mise en dispersion dans l'eau du polymère.

Or, on a constaté qu'un taux de motifs ioniques trop important pouvait entraîner une résistance amoindrie du polymère à l'humidité. De plus, il existe un nombre limité de motifs anioniques ou cationiques pouvant être introduits lors de la synthèse, ce qui limite la diversité chimique du polyuréthane ou de la polyurée. De plus, la stabilité des polymères préparés selon ce procédé est dépendante du pH de formulation ce qui peut limiter leur domaine de formulation.

Dans ces documents, on constate que la dispersion de polymère est généralement préparée à partir des monomères, qui sont synthétisés soit directement dans le solvant requis, soit dans un autre solvant, la synthèse étant alors dans ce dernier cas suivie d'une étape de changement de solvant.

La présente invention a pour autre but de proposer un nouveau procédé de prépa-

ration de dispersions aqueuses de copolymères siliconés, ladite dispersion étant préparée à partir du polymère déjà formé.

5 On a ainsi découvert qu'il était possible de formuler des concentrations élevées de copolymères siliconés non ioniques donneurs de liaisons hydrogènes en présence d'une proportion d'eau élevée et ce sans l'ajout obligatoire de grandes quantités de tensioactifs ou la présence de motifs ioniques dans le copolymère.

10 Un objet de la présente invention est donc une dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée issu de la réaction entre au moins un polymère de formule (I) tel que défini ci-après et au moins un motif dérivé de diisocyanate, ladite dispersion étant susceptible d'être obtenue par un procédé de mise en dispersion comprenant les étapes suivantes :

- solubilisation du copolymère dans une phase organique,
- 15 - préparation d'une phase aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs anioniques;
- mélange des phase organique et aqueuse, puis émulsification.

20 Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique comprenant une dispersion telle que ci-dessus définie.

Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières

25 d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Un autre objet de l'invention est un kit en deux parties ou plus, comprenant au moins une telle composition cosmétique.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'une telle dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée, comprenant les étapes suivantes :

- 30 - solubilisation du copolymère dans une phase organique,
- préparation d'une phase aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs anioniques;
- mélange des phase organique et aqueuse, puis émulsification.

35 On a constaté que les dispersions de copolymère siliconé selon l'invention peuvent contenir une forte quantité d'eau ce qui permet l'introduction aisée de composés hydrophiles dans les compositions. Ces composés hydrophiles peuvent s'avérer intéressants en terme de propriétés cosmétiques nouvelles.

40 Par ailleurs, les propriétés obtenues avec les compositions comprenant ces dispersions, en terme de dépôt, sont totalement différentes de l'art antérieur. En particulier, dans le domaine capillaire, ces compositions permettent d'obtenir des cheveux individualisés, dont le gainage est résistant aux sollicitations mécaniques extérieures, telles que passage des mains, massage, peignage.

De plus, les compositions selon l'invention ne nécessitent pas l'emploi de grandes quantités de solvants de type VOC, éthanol par exemple, ou de type alcanes, isododécane par exemple, ou encore de type silicone, D5 ou D6 par exemple; ceci permet une plus grande latitude de formulation.

5

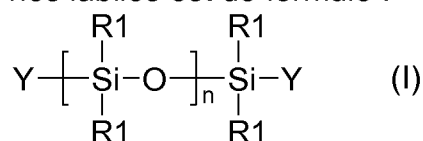
Les copolymères siliconés utilisés dans le cadre de l'invention sont des silicones non ioniques, donneurs de liaisons hydrogènes; ils sont notamment décrits dans la demande US2005137327.

Ils peuvent notamment être issus de la réaction entre :

- 10 - au moins un polymère de formule (I) portant à ses extrémités au moins une fonction réactive à hydrogènes labiles (notamment OH, SH, NH<sub>2</sub> ou NHR avec R= alkyle en C1-C20, cycloalkyle en C3-C40 ou aromatique en C6-C30) ; et  
- au moins un motif dérivé de diisocyanate.

- 15 Optionnellement, on peut également faire réagir en plus au moins un motif non ionique additionnel, possédant au moins deux fonctions réactives à hydrogènes labiles.

20 Le polymère de formule (I), portant à ses extrémités des motifs réactifs à hydrogènes labiles est de formule :



dans laquelle :

- les radicaux R1, identiques ou différents, sont choisis parmi (i) les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés en C1-C20, substitués ou non par des hétéroatomes (notamment O,N,S,P) et (ii) les radicaux aromatiques en C6-C30;
- 25 - Y, identique ou différent, représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, en C1-C20; comprenant au moins une fonction réactive à hydrogènes labiles (notamment OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR avec R= alkyle en C1-C20, cycloalkyle en C3-C40 ou aromatique en C6-C30); et
- 30 - n un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen du segment polysiloxane est compris entre 300 et 10 000 g/mol; de préférence 500 à 8000 g/mol.

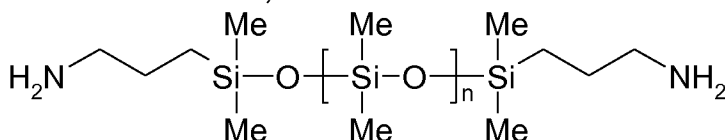
35 A titre de radicaux R1 convenant dans le cadre de l'invention, on peut plus particulièrement citer les radicaux alkyles en C1-C20, et notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle et octadécyle; les radicaux cycloalkyles en C3-C7, en particulier le radical cyclohexyle; les radicaux aryles, notamment phényle et naphthyle; les radicaux arylalkyles, notamment benzyle et phényléthyle, ainsi que les radicaux tolyle et xyle.

40

De préférence, Y est choisi parmi les radicaux alkylènes de formule  $-(CH_2)_a-$  dans

laquelle a représente un nombre entier compris entre 1 et 10; étant entendu que ces radicaux sont substitués par au moins une fonction réactive à hydrogènes labiles, notamment située en bout de chaîne.

- 5 Préférentiellement, on choisira les silicones de formule :



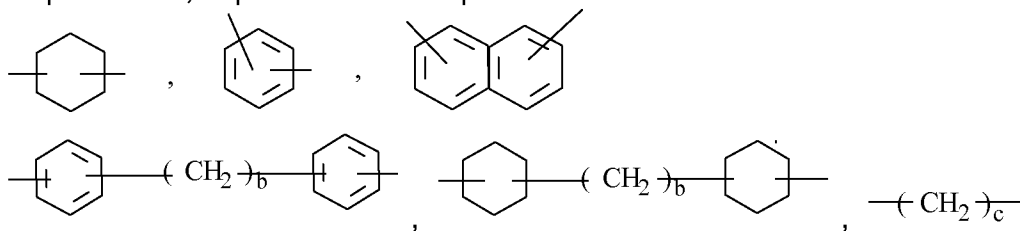
avec n tel que le poids moléculaire moyen (Mw) est compris entre 300 et 10 000 g/mol.

- 10 Optionnellement, on peut faire réagir en outre un ou plusieurs autres polymères à extrémités réactives à hydrogènes labiles, notamment choisis parmi les polyéthers, polyesters, polyoléfines, polycarbonates, polyamides, polyimides, polypeptides. On peut bien évidemment faire réagir un mélange de différents polymères de formule (I).

15

Le diisocyanate peut être représenté par la formule générale (II) : OCN-R-NCO dans laquelle R est un groupe divalent alkylène en C1-20, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, voire aromatique, pouvant être substitué ou non par 1 ou plusieurs hétéroatomes (notamment O, N, S, P).

- 20 En particulier, R peut être choisi parmi les radicaux de formule :



dans lesquelles b est un nombre entier compris entre 0 et 3, et c un nombre entier compris entre 1 et 20.

- 25 Préférentiellement, on choisira le diisocyanate parmi l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate, le tétraméthylène-1,4-diisocyanate, le méthylènedicyclohexyl-4,4'-diisocyanate, le méthylènediphényl-4,4'-diisocyanate, le 2,4-toluènediisocyanate, le 2,5-toluènediisocyanate, le 2,6-toluènediisocyanate, le m-phénylènediisocyanate, le p-phénylène-diisocyanate, le m-xylènediisocyanate, le tétraméthyl-m-xylènediisocyanate, le naphthalènediisocyanate, le butanediisocyanate, l'hexyldiisocyanate, l'isophoronediiisocyanate. Ces diisocyanates peuvent bien entendus être utilisés seuls ou sous forme de mélange de deux ou plusieurs diisocyanates.

- 35 Le motif non ionique additionnel peut être représenté de formule (III) : X-R'-X, dans laquelle :

- X, identique ou différent, est une fonction réactive à hydrogènes labiles (OH, SH,

NH<sub>2</sub>, NHR avec R= alkyle en C1-C20, cycloalkyle en C3-C40 ou aromatique en C6-C30) ; et

- R' est un groupe divalent alkylène en C1-20, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, pouvant être substitué ou non par 1 ou plusieurs hétéroatomes (O, N, S, P).

On peut notamment citer le propane diol (1,2 ou 1,3), le butane diol, le néopentylglycol, le cyclohexane diol.

Selon l'invention, le copolymère est un copolymère polysiloxane/polyurée non ionique, c'est-à-dire qu'il ne contient pas de groupement ionisé ou ionisable.

De préférence, il s'agit d'un copolymère bloc. Dans le cadre de l'invention on entend par copolymère bloc, un copolymère constitué d'au moins deux séquences distinctes de chacun des polymères constituant le copolymère dans le squelette du copolymère. Par exemple, le copolymère de l'invention contient au moins une séquence (ou bloc) de polysiloxane et au moins une séquence (bloc) de polyurée dans le squelette du copolymère.

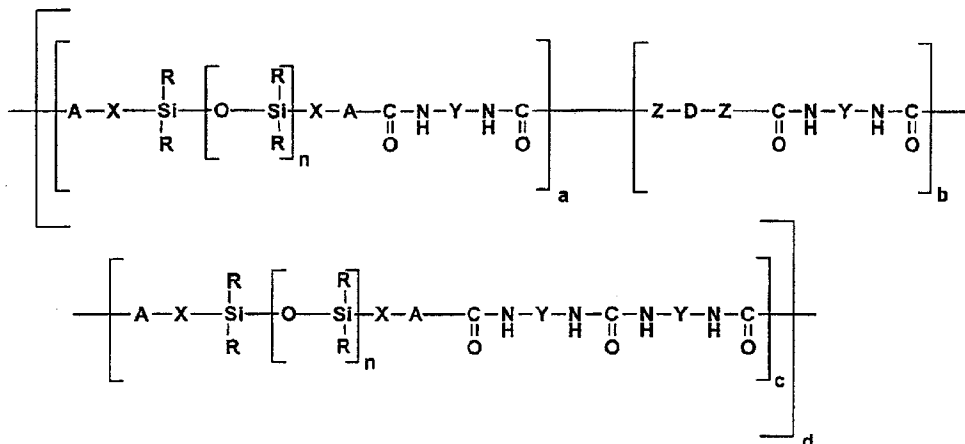
Comme indiqué précédemment, le copolymère de l'invention peut comprendre en plus du polysiloxane/polyurée d'autres blocs de motifs différents. On citera en particulier les terpolymères blocs polysiloxane/polyurée/polyuréthane.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère contient une quantité en poids de polysiloxane supérieure à 5%.

Selon un mode de réalisation particulier, la quantité de polysiloxane est majoritaire dans le copolymère, de préférence supérieure à 90% en poids par rapport au poids total du copolymère.

Selon une variante, le copolymère contient uniquement un ou plusieurs blocs siloxane et un ou plusieurs blocs polyurée.

Selon l'invention, le copolymère peut répondre à la formule générale (IV) :



30

dans laquelle :

- R représente un radical hydrocarboné monovalent, le cas échéant substitué par le fluor ou le chlore, ayant 1 à 20 atomes de carbone,

- X représente un radical alkylène ayant 1 à 20 atomes de carbone, dans lequel des unités méthylène non voisines peuvent être remplacées par des radicaux –O-,
  - A représente un atome d'oxygène ou un radical amino -NR'-,
  - Z représente un atome d'oxygène ou un radical amino -NR'-,
  - 5 - R' représente l'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone,
  - Y représente un radical hydrocarboné bivalent, le cas échéant substitué par le fluor ou le chlore, ayant 1 à 20 atomes de carbone,
  - D représente un radical alkylène, le cas échéant substitué par fluor, chlore, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou ester d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ayant 1 à 700 atomes de carbone, dans lequel
  - 10 -O-, -C(O)O-, -OC(O)- ou –OC(O)O-,
  - n est un nombre allant de 1 à 2000,
  - a est un nombre d'au moins 1,
  - b est un nombre allant de 0 à 40,
  - 15 - c est un nombre allant de 0 à 30, et
  - d est un nombre supérieur à 0;
- à la condition que A représente dans au moins un des motifs (a) un radical NH.

De préférence, R représente un radical hydrocarboné monovalent en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, par exemple méthyle, éthyle, vinyle et phényle. Selon un mode de réalisation particulier, R est un radical alkyle non substitué.

De préférence, X représente un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. De préférence, le radical alkylène X n'est pas interrompu.

25 Selon un mode de réalisation particulier, le groupement A dans tous les motifs (b) et (c), lorsqu'ils sont présents, représente NH.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, tous les groupements A représentent un radical NH.

De préférence, Z représente un atome d'oxygène ou un radical NH.

De préférence, Y représente un radical hydrocarboné en C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>, qui est de préférence, non substitué. De préférence, Y représente un radical aralkylène, alkylène, linéaire ou cyclique.

De préférence, D représente un radical alkylène avec au moins 2, en particulier au moins 4 atomes de carbone et au maximum 12 atomes de carbone.

De préférence également, D représente un radical polyoxyalkylène, en particulier un radical polyoxyéthylène ou polyoxypropylène avec au moins 20, en particulier au moins 100 atomes de carbone et au maximum 600, en particulier au maximum 200 atomes de carbone.

De préférence, le radical D n'est pas substitué.

De préférence, n représente un nombre d'au moins 3, en particulier au moins 25 et de préférence, au maximum 800, en particulier au maximum 400, de manière particulièrement préférée, au maximum 250.

De préférence, a représente un nombre de plus de 50.

Lorsque b est différent de 0, b représente de préférence, un nombre d'au maxi-





l'agent d'allongement de chaîne de la formule générale (6) peut également être mis à réagir avant la réaction dans la deuxième étape, avec le diisocyanate de la formule générale (5). Le cas échéant, on peut mettre en œuvre de l'eau comme agent d'allongement de chaîne.

5

Des exemples de diisocyanates de la formule générale (5) à utiliser, sont des composés aliphatiques comme l'isophoronediiisocyanate, l'hexaméthylène-1,6-diiisocyanate, le tétraméthylène-1,4-diiisocyanate et le méthylènedicyclohexyl-4,4'-diiisocyanate ou des composés aromatiques comme le méthylènediphényl-4,4'-diiisocyanate, le 2,4-toluènediiso-cyanate, le 2,5-toluènediiisocyanate, le 2,6-toluènediiso-cyanate, le m-phénylènediiisocyanate, le p-phénylène-diiisocyanate, le m-xylènediiisocyanate, le tétraméthyl-m-xylènediiisocyanate ou des mélanges de ces isocyanates. Un exemple de composé disponible dans le commerce est un diisocyanate de la série DESMODUR® (H, I, M, T, W) de Bayer AG, Allemagne.

15 On préfère les diisocyanates aliphatiques, dans lesquels Y est un radical alkylène, parce que ceux-ci conduisent à des matériaux, qui présentent des stabilités aux U.V. améliorées.

Les alkylènes à terminaison  $\alpha,\omega$ -OH de la formule générale (6) sont de préférence, des polyalkylènes ou des polyoxyalkylènes. Ceux-ci sont de préférence, essentiellement exempts de contaminations de polyoxyalkylènes mono-, trifonctionnels ou de fonctionnalité supérieure. On peut mettre en œuvre ici, des polyétherpolyols, polytétraméthylènediols, polyesterpolyols, polycaprolactone-diols, mais également des polyalkylènes à terminaison  $\alpha,\omega$ -OH à base de poly(acétate de vinyle), de copolymères poly(acétate de vinyle)-éthylène, de copolymères poly(chlorure de vinyle), de polyisobutyldiols. De préférence, on utilise des polyoxyalkyles, de manière particulièrement préférée, des polypropylèneglycols. De tels composés sont disponibles dans le commerce comme matériaux de base entre autres, pour des mousses polyuréthane et pour des utilisations comme revêtement, avec des masses moléculaires  $M_n$  de jusqu'à 10 000. Des exemples sont les polyétherpolyols et polyesterpolyols BAYCOLL® de BAYER AG, Allemagne ou les polyétherpolyols Acclaim® de Lyondell Inc., USA. On peut mettre en œuvre également, des monomères  $\alpha,\omega$ -alkylènediols, comme l'éthylèneglycol, le propanediol, le butanediol ou l'hexanediol. D'autre part, par composés dihydroxylés dans le sens de

20  
25  
30  
35

l'invention, on entend également les bishydroxyalkyl-silicones, comme elles sont fournies par exemple par la société Goldschmidt sous les noms Tegomer H-Si 2111, 2311 et 2711.

40 La préparation des copolymères décrits ci-dessus de la formule générale (I) peut se faire en solution, mais également sous forme solide, de manière continue ou discontinue.

Si la quantité de segments uréthane ou urée est grande, on choisit un solvant ayant un paramètre élevé de solubilité, comme par exemple le diméthylacétamide.

On peut également utiliser le THF. Selon un mode de réalisation particulier, la synthèse du copolymère est mise en œuvre sans solvant.

La synthèse est de préférence réalisée en l'absence d'humidité et sous gaz protecteur, usuellement l'azote ou l'argon.

- 5 La réaction est réalisée de préférence en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs appropriés pour la préparation sont des composés dialkylétain, comme par exemple le dilaurate de dibutyl-étain, le diacétate de dibutyl-étain, ou des amines tertiaires comme par exemple la N,N-diméthylcyclohexanamine, le 2-diméthylaminoéthanol, la 4-diméthylaminopyridine.
- 10 Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère utile dans la présente invention ne contient pas de polyuréthane.

A titre d'exemple de copolymère, on peut citer le copolymère diméthylpolysiloxane/urée, de nom INCI polyureadiméthicone.

15

On peut notamment citer les polymères commerciaux de type Belsil UD-60 (Wacker SLM TPSE 60 ou Geniomer 60), Belsil UD-80 (Wacker SLM TPSE 80 ou Geniomer 80), Wacker Belsil UD-140 (Wacker SLM TPSE 180 ou Geniomer 180, Wacker Belsil UD-200 (Wacker SLM TPSE 200 ou Geniomer 200) commercialisés par la société Wacker.

20

De préférence, les copolymères selon l'invention ont une masse moléculaire en nombre ( $M_n$ ) comprise entre 1000 et 5 000 000, notamment entre 2000 et 1 000 000 et plus préférentiellement entre 2000 et 100 000 g/mol.

25

L'utilisation en dispersion aqueuse de ces copolymères nécessite un procédé de mise en dispersion qui comprend de préférence les étapes suivantes :

- solubilisation du copolymère dans une phase organique composée d'un ou plusieurs solvants et/ou huiles cosmétiques;
- 30 - ajout de ladite phase organique comprenant le polymère sur une phase aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs anioniques, puis émulsification sous agitation rapide.

35

Optionnellement, une partie ou la totalité des solvants ou huiles cosmétiques utilisés pour solubiliser le copolymère peut-être évaporée par toute technique jugée adéquate par l'homme de l'art, telle que l'évaporation sous vide.

40

On peut ainsi obtenir une dispersion aqueuse de copolymère siliconé stable dans le temps (absence de séparation de phase macroscopique au bout de 5 jours à température ambiante).

Comme solvant ou huile cosmétique susceptible d'être utilisé dans le cadre de l'invention, on peut citer tout composé liquide (à 20-25°C, 1atm) insoluble dans l'eau et solubilisant du copolymère.

Par insoluble dans l'eau, on entend un composé dont la solubilité dans l'eau (à 25°C, 1 atm) est inférieure à 1% en poids.

5 Par solubilisant du copolymère, on entend un composé permettant la solubilisation d'au moins 1% en poids de polymère (à 25°C, 1 atm).

De préférence, on utilise au moins un composé solvant dont le point d'ébullition est inférieur à 150°C, à 1 atm, et/ou un composé solvant susceptible de former un azéotrope avec l'eau.

10

On peut notamment citer les composés suivants, étant entendu qu'ils sont liquides à 20-25°C, 1 atm :

15 - les alcools ou polyols en C5-C30 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, éventuellement cycliques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes (O, N, P, S);

Et tout particulièrement les alcools ou polyols en C5-C30 linéaires ou ramifiés, saturés; voire en C5-C20 linéaires ou ramifiés, saturés; préférentiellement les monoalcools;

20 - les esters de monoalcools ou de polyols et de monoacides ou de polyacides, et en particulier les triglycérides tels que les huiles végétales et les esters de formule générale R3-O-CO-R4, où R3 et R4, identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, voire cycliques, saturés ou insaturés, de préférence alkyles, en C3-C30, voire en C4-C20; notamment R3 est de préférence un alkyle en C1-C6, voire en C2-C4; notamment R4 est de préférence un alkyle en C1-C18, voire en C1-C15;

30 - les cétones de type R3-CO-R4 où R3 et R4, identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, voire cycliques, saturés ou insaturés, de préférence alkyles, en C3-C30; préférentiellement R3 et R4 sont des alkyles, linéaires ou ramifiés, en C4-C8;

- les hydrocarbures aromatiques, tels que le toluène;

35 - les alcanes en C5-C30, linéaires, cycliques ou ramifiés; de préférence en C6-C20, mieux en C10-C16, voire en C11-C13;

40 - les huiles de silicone, volatiles ou non; on peut notamment citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polyorganosiloxanes phénylés tels que les phényltriméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenylméthyldiméthyltrisiloxanes, les diphenyldiméthicones, les phényldiméthicones, les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement fluorés; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les hui-

les siliconées perfluorées.

Parmi les huiles siliconées préférées, on peut citer les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les silicones comportant des séquences ou des greffons polyoxyalkylènes, en particulier polyoxyéthylène ou copoly(oxyéthylène/oxypropylène) telles que les diméthiconecopolyols, les silicones portant à la fois des groupes hydrophobes hydrocarbonés (par exemple des groupes alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>) et des séquences ou greffons polyoxyéthylénés ou copoly(oxyéthylénés/oxypropylénés) telles que les alkyldiméthiconecopolyols, les silicones portant des groupes fluorés ou perfluorés telles que les polydiméthylsiloxanes perfluoroalkylés et les polyméthylphénylsiloxanes perfluoroalkylés, et leurs mélanges. Ces huiles siliconées peuvent comporter éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy en bout de chaîne siliconée ou pendante.

On peut encore citer les silicones linéaires ou cycliques, et comportant en particulier de 2 à 7 atomes de silicium. On peut notamment citer l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane et leurs mélanges.

Parmi ces solvants, on choisira préférentiellement l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le pentanol, l'hexanol, l'heptanol, l'heptane, le décane, le dodécane, l'isododécane, l'undécane, le tridécane, le cyclotétraméthylsiloxane (D4), le cyclopentaméthylsiloxane (D5), le cyclohexaméthylsiloxane (D6), la méthyléthylcétone, le toluène; ainsi que leurs mélanges.

On peut bien évidemment employer un mélange de solvants.

Dans un mode de réalisation particulier, on emploie un solvant de type alcool en C5-C20, linéaire ou ramifié, seul ou en mélange avec un alcane en C5-C20, une huile de silicone volatile cyclique et/ou un ester en C4-C20, eux-mêmes seul ou en mélange.

Comme tensioactifs susceptibles d'être employé pour préparer la dispersion selon l'invention, on utilise notamment au moins un tensioactif anionique; on peut bien évidemment employer un mélange de tensioactifs anioniques.

On peut en outre employer un ou plusieurs tensioactifs additionnels, choisis parmi les tensioactifs cationiques, amphotères ou non ioniques, ainsi que leurs mélanges.

On peut citer les tensioactifs anioniques suivants, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélanges :

- les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, par exemple, de magnésium, des composés suivants : les sulfates d'alkyle, les alkyléther-sulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylaryl-

- polyéthersulfates, les monoglycérider-sulfates; les alkylsulfonates, les phosphates d'alkyle, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alphaoléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates; les sulfosuccinates d'alkyle, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates; les sulfoacétates d'alkyle; les acylsarcosinates ; les acylglutamates, les groupes alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle;
- 5 - les esters d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et d'acides polyglycoside-carboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle ; les sulfosuccinamates d'alkyle, les iséthionates d'acyle et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone.
- 10 - les lactylates d'acyle dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.
- 15 - les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

20

Parmi les tensioactifs anioniques préférés, on peut citer les sels, en particulier de sodium, de magnésium ou d'ammonium, de sulfates d'alkyle; d'alkyléther-sulfates, comme le lauryléthersulfate de sodium, de préférence à 2 ou 3 moles d'oxyde d'éthylène ; d'alkyléthercarboxylates; et leurs mélanges, les groupes alkyle comportant généralement de 6 à 24 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 16 atomes de carbone.

25

On peut encore citer le lauryléther sulfate qui est tout particulièrement préféré.

Comme tensioactifs non ioniques, on peut citer les alcools, les alpha-diols, les alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)phénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérólés, ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 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 polyglycérólés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène; les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène; les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides, les dérivés de N-alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)amines ou les oxydes de N-

30

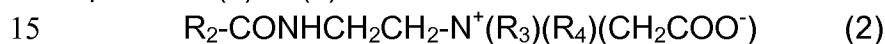
35

40

acyl(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)aminopropylmorpholine; et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs amphotères, on peut citer les dérivés d'amines aliphatiques secondaires ou tertiaires, dans lesquels le groupe aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 22 atomes de carbone et contenant, au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que, par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate; on peut citer encore les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)bétaines, les sulfobétaines, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)-bétaines ou les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)sulfobétaines; et leurs mélanges.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous la dénomination MIRANOL®, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3<sup>ème</sup> édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxy-glycinate et Amphocarboxypropionate de structures respectives (2) et (3) :



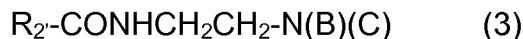
dans laquelle :

R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle dérivé d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un groupe heptyle, nonyle ou undécyle,

R<sub>3</sub> représente un groupe bêta-hydroxyéthyle, et

R<sub>4</sub> représente un groupe carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX',

C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y', avec z = 1 ou 2,

X' représente le groupe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène,

Y' représente -COOH ou le groupe -CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H,

R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle d'un acide R<sub>g</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un groupe alkyle, notamment en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un groupe en C<sub>17</sub> insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5<sup>ème</sup> édition, 1993, sous les dénominations cocoamphodiacétate de disodium, lauroamphodiacétate de disodium, caprylamphodiacétate de disodium, capryloamphodiacétate de disodium, cocoamphodipropionate de disodium, lauroamphodipropionate de disodium, caprylamphodipropionate de disodium, capryloamphodipropionate de disodium, acide lauroamphodipropionique, acide cocoamphodipropionique.

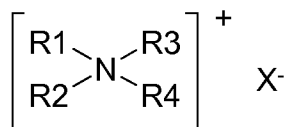
A titre d'exemple, on peut citer le cocoamphodiacétate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA.

Parmi les tensioactifs amphotères, on utilise de préférence les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)bétaines, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)amidoalkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)bétaines, les alkylamphodiacétates et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs cationiques, on peut citer :

i) les sels d'alkylpyridinium, les sels d'ammonium d'imidazoline, les sels de diammonium quaternaire, les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester;

ii) les sels d'ammonium quaternaire présentant la formule générale suivante :



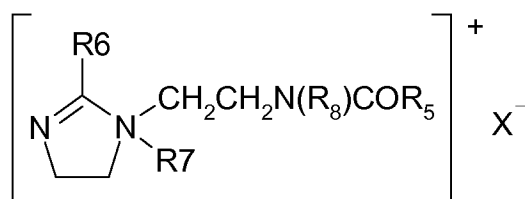
5

dans laquelle les radicaux R1 à R4, identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle; les radicaux aliphatiques pouvant éventuellement comporter des hétéroatomes (O, N, S, halogènes).

10 Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle en C12-C22, alcoxy, polyoxyalkylène en C2-C6, alkylamide, alkyl(C12-C22)amido alkyle(C2-C6), alkyl(C12-C22)acétate, hydroxyalkyle comportant de 1 à 30 atomes de carbone.

15 X<sup>-</sup> est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C2-C6)sulfates, alkyl ou alkylarylsulfonates.

iii) les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazoline de formule :



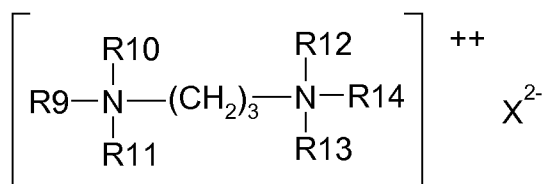
dans laquelle :

- 20 - R5 représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone; par exemple dérivés des acides gras du suif ou du coprah,  
 - R6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl en C1-C4 ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,  
 - R7 représente un radical alkyle en C1-C4,  
 25 - R8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4,  
 - X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C2-C6)sulfates, alkyl ou alkylarylsulfonates.

De préférence, R5 et R6 désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R7 désigne un méthyle, R8 désigne l'atome d'hydrogène. Un tel produit est par exemple  
 30 le quaternium-27 (CTFA 1997) ou le quaternium-83 (CTFA 1997) commercialisés sous les dénominations Rewoquat<sup>®</sup> W75, W90, W75PG, W75HPG par la société WITCO.

35 iv) les sels de diammonium quaternaire de formule :





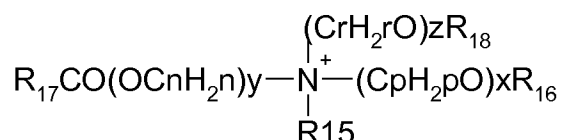
dans laquelle

- R9 désigne un radical aliphatique de 16 à 30 atomes de carbone,
- R10, R11, R12, R13 et R14, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone et
- X<sup>-</sup> est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates, éthylsulfates et méthylsulfates.

De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium.

10

v) les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester tels que ceux de formule :



15

dans laquelle

- R15 est choisi parmi les radicaux alkyles en C1-C6 et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C1-C6;
- R16 est choisi parmi le radical R19-CO-, les radicaux R20 hydrocarbonés en C1-C22, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, l'atome d'hydrogène;
- R18 est choisi parmi le radical R21-CO, les radicaux R22 hydrocarbonés en C1-C22, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, l'atome d'hydrogène;
- R17, R19 et R21, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C7-C21, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.
- r, n et p identiques ou différents, sont des entiers de 2 à 6.
- y est un entier de 1 à 10.
- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10.
- X<sup>-</sup> est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique.

sous réserve que la somme x+y+z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R16 désigne R20 et que lorsque z vaut 0 alors R18 désigne R22.

30

Les radicaux alkyles R15 peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires. De préférences R15 désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle, et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement la somme x+y+z vaut de 1 à 10.

35

Lorsque R16 est un radical R20 hydrocarboné, il peut avoir de 12 à 22 atomes de carbone, ou avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R18 est un radical R22 hydrocarboné, il a de préférence de 1 à 3 atomes

de carbone.

Avantageusement R17, R19 et R21, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C11-C21, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en C11-C21, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

5 De préférence x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1. Avantageusement y est égal à 1.

De préférence r, n et p, identiques ou différents, valent 2 ou 3, et plus particulièrement sont égaux à 2.

10 L'anion X<sup>-</sup> est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkyl(C1-C4)sulfate plus particulièrement méthylsulfate. L'anion X<sup>-</sup> peut également représenter le méthanesulfate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'un acide organique (tel que l'acétate ou le lactate) ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

15 Les tensioactifs peuvent par exemple être les sels (chlorure ou méthylsulfate) de diacyloxyéthyltriméthylammonium, de diacyloxyéthylhydroxyéthyltriméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthyltriméthylammonium, de triacyloxyéthyltriméthylammonium, de monoacyloxyéthylhydroxyéthyltriméthylammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyle ceux-ci peuvent être identiques ou différents. De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations Dehyquart<sup>®</sup> par la société Cognis, Stepanquat<sup>®</sup> par la société Stepan, Noxanium<sup>®</sup> par la société Ceca, Rewoquat<sup>®</sup>WE-18 par la société  
25 Rewo-Goldschmidt.

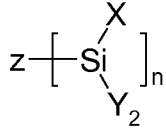
vi) les sels d'ammonium quaternaire et en particulier le chlorure de béhényltriméthylammonium, le méthosulfate de dipalmitoyléthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le quaternium-83, le chlorure de béhénylamidopropyl-2,3-dihydroxypropyl diméthyl ammonium et le chlorure de palmitylamidopropyltriméthylammonium.

De préférence, on utilise le lauryléther sulfate de sodium.

35 Les tensioactifs anioniques représentent de préférence au moins 50% en poids du poids total de tensioactifs employés, mieux au moins 75% en poids, voire 100% en poids (on n'utilise alors que des tensioactifs anioniques).

40 D'autres ingrédients peuvent être présents dans la dispersion aqueuse de copolymère siliconé selon l'invention; ces ingrédients peuvent être introduits par exemple dans la phase aqueuse ou la phase organique, lors de la préparation de la dispersion.

On peut notamment citer les silanes, de structure :



dans laquelle :

- X représente un groupement alkoxy en C1-C6, plus particulièrement éthoxy;
- 5 - Y un groupement alkoxy en C1-C6, plus particulièrement éthoxy; ou bien alkyle en C1-C6, plus particulièrement méthyle;
- Z est une chaîne hydrocarbonée en C1-C22, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, pouvant être substituée par un groupement amine NH<sub>2</sub> ou NHR (R= alkyle en C1-C20, notamment C1-C6, cycloalkyle en C3-C40 ou aromatique en C6-10 C30); ou par un groupement hydroxy, un groupement thiol, un groupement aryle (plus particulièrement benzyle) substitué ou non; Z pouvant être interrompue par un hétéroatome (notamment O, S, NH) ou un groupement carbonyle (CO).
- n représente un entier égal à 1 ou 2.

On peut citer par exemple le N-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le 4-aminobutyltriéthoxysilane, le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-aminopropyltris(méthoxyéthoxyéthoxy)silane, le bis(méthyldiéthoxysilylpropyl)amine, bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]-urée, 3-(2,4-dinitrophénylamino) propyltriéthoxysilane, le hydroxyméthyltriéthoxysilane, le mercaptométhylméthyldiéthoxysilane, le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane, le o-(méthacryloxyéthyl)-N-(triéthoxysilylpropyl)uréthane, le N-(3-méthacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le o-(propargyloxy)-N-(triéthoxysilylpropyl)uréthane, le (3-triéthoxysilylpropyl)-t-butylcarbamate, triéthoxysilylpropylethylcarbamate, le N-(3-triéthoxysilylpropyl)gluconamide, le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4-25 hydroxybutyramide, le 3-(triéthoxysilylpropyl)-p-nitrobenzamide, N-(triéthoxysilylpropyl)-O-polyéthylène oxide uréthane, l'uréidopropyltriéthoxysilane, le o-(vinyloxyéthyl)-N-(triéthoxysilylpropyl)uréthane.

Le silane peut servir à promouvoir l'accroche du copolymère sur le support kératinique.

- 30 On peut employer en association avec le silane, un agent d'hydrolyse dudit silane, notamment un agent acide tel que l'acide lactique.

La dispersion de copolymère peut également comprendre certains des ingrédients suivants, seuls ou en mélange : des silicones cationiques, anioniques et/ou non ioniques à greffons hydrophiles ou hydrophobes; des épaississants; des plasti-35 fiant; des agents d'étalement ou de coalescence; des corps gras solides tels que des alcools gras, des acides gras, des cires végétales ou minérales; des agents conditionnants notamment de types polymères cationiques dont les polyamines; des polymères notamment de coiffage, anioniques (neutralisés ou non), cationiques ou non ioniques; des agents de pH, bases ou acides; des colorants, des pigments, organiques ou minéraux; des filtres solaires, des parfums, des pepti-40

sants, des conservateurs, des acides aminés, des vitamines.

Ainsi que cela a été précisé plus haut, un procédé de préparation des dispersions aqueuses de polysiloxane/polyurée selon l'invention comprend les étapes suivantes :

5

- i) solubilisation du copolymère dans une phase organique;

De préférence, le copolymère est présent à raison de 2 à 60% en poids, notamment 5 à 40% en poids, voire 8 à 25% en poids, dans la phase organique.

10

- ii) préparation d'une phase aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs anioniques, et éventuellement un ou plusieurs tensioactifs additionnels;

De préférence, le ou les tensioactifs totaux (anioniques + additionnels éventuels) est présent à raison de 0,01 à 15% en poids, notamment 0,05 à 10% en poids, voire 0,1 à 6% en poids, dans la phase aqueuse.

15

- iii) mélange des phase organique et aqueuse, puis émulsification notamment sous agitation rapide;

De préférence, le tensioactif représente 0,01 à 15% en poids, notamment 0,05 à 10% en poids, voire 0,1 à 5% en poids, du poids de phase organique comprenant

20

le copolymère.

De préférence, on ajoute 0,5 à 50 parties en poids, en particulier 0,8 à 20 parties, de phase aqueuse comprenant les tensioactifs, notamment 1 à 12 parties, voire 2 à 8 parties, pour 1 partie de phase organique comprenant le copolymère.

25

De préférence, l'émulsification est effectuée à une température de 15 à 100°C, notamment 18 à 50°C, voire 20-30°C, à une vitesse comprise entre 50 et 30 000 tours/minute, notamment 200 à 10 000 tours/minute, par tout moyen connu de l'homme du métier, notamment par un homogénéisateur, en particulier du type Ultrathurax.

30

Optionnellement, on peut ensuite évaporer tout ou partie de la phase organique, par toute technique jugée adéquate par l'homme de l'art, telle que l'évaporation sous pression réduite (sous vide).

35

On peut ainsi obtenir au final une dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée, dont le taux de matière sèche peut être compris entre 0,1 et 50% en poids, notamment 0,5 à 40% en poids, voire 1 à 30% en poids, et encore mieux 2 à 25% en poids.

40

La dispersion selon l'invention peut comprendre des composés solvants et/ou une phase organique, qui peut représenter 0,05 à 80% en poids de ladite dispersion, notamment 1 à 70% en poids. Cette phase organique peut également être absente (moins de 0,05%, voire 0%).

La dispersion peut également comprendre des tensioactifs, qui peuvent représenter 0,05 à 10% en poids de ladite dispersion, notamment 0,01 à 8% en poids, voire

0,1 à 5% en poids. Ces tensioactifs peuvent également être absents (moins de 0,05%, voire 0%).

5 La dispersion aqueuse selon l'invention trouve une application toute particulière dans le domaine cosmétique, notamment dans le domaine capillaire.

La quantité de polymère présent dans les compositions dépend bien entendu du type de composition et des propriétés recherchées; elle peut varier entre 0,01 et 30% en poids, de préférence entre 0,1 et 20% en poids, notamment entre 0,5 et 10% en poids, voire entre 1 et 5% en poids, de matière sèche de polymère, par rapport au poids de la composition cosmétique.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes galéniques classiquement utilisées pour une application topique et notamment sous forme d'une solution ou suspension aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique; 15 d'une solution ou suspension huileuse; d'une solution ou d'une dispersion du type lotion ou sérum; d'une émulsion de consistance liquide ou semi-liquide du type lait ou crème, obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H); d'un gel aqueux ou anhydre, d'un onguent, d'une poudre libre ou compacte à utiliser telle quelle ou à incorporer dans un excipient, 20 ou de toute autre forme cosmétique. Ces compositions peuvent être conditionnées, notamment dans des flacons pompes ou dans des récipients aérosols, afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour le traitement des cheveux. Les 25 compositions conformes à l'invention peuvent aussi se présenter sous la forme de crèmes, de gels, d'émulsions, de lotions ou de cires. Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse, elle comprend au moins un agent propulseur.

30 Les compositions selon l'invention comprennent un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, notamment la peau du visage ou du corps, les lèvres, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

Selon leur nature et la destination de la composition, les ingrédients du milieu cosmétiquement acceptable peuvent être présents en des quantités usuelles, aisément déterminables par l'homme du métier, et qui peuvent être comprises, pour 35 chaque ingrédient, entre 0,01 à 80% en poids.

On peut notamment citer les ingrédients suivants, seuls ou en mélange : les tensioactifs non ioniques, cationiques, anioniques, ou amphotères; les solvants hydrophiles (alcools) ou hydrophobes (alcanes); les silicones cationiques, anioniques, non ioniques à greffons hydrophiles ou hydrophobes, phénylées ou non; les 40 plastifiants, par exemple de type polyols; les agents d'étalement ou de coalescence; les silanes; les corps gras liquides ou solides tels que alcools gras, acides

gras, huiles végétales ou minérales, cires végétales ou minérales; les agents conditionnants de types polymères cationiques dont les polyamines; les polymères notamment de coiffage, en particulier anioniques (neutralisés ou non), cationiques ou non ioniques; les agents de pH (bases ou acides); les colorants, les pigments organiques ou minéraux; les charges telles que nacrés, TiO<sub>2</sub>, résines, argiles; les filtres solaires; les parfums; les peptisants; les conservateurs; les acides aminés; les vitamines.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des sourcils, des cils, des ongles et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit d'hygiène corporelle, d'un produit capillaire, notamment de soin, de nettoyage, de coiffage, de mise en forme, de coloration des cheveux.

Elle trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux, ou encore le soin, le traitement cosmétique ou le nettoyage des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des après-shampooings, des gels de coiffage ou de soin, des lotions ou crèmes de soin, des conditionneurs, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray; de lotion restructurante pour cheveux; de lotion ou gel antichute, de shampooing antiparasitaire, de lotion ou shampooing antipelliculaire, de shampooing traitant antiséborrhéique. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse.

Elle peut aussi se présenter sous la forme d'un produit de coloration capillaire, notamment coloration d'oxydation ou de coloration directe, éventuellement sous forme de shampooing colorant; sous forme de composition de permanente, de défrisage ou de décoloration, ou encore sous forme de composition à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

La composition selon l'invention peut également se présenter sous la forme d'une composition de soin, notamment hydratant, pour la peau du corps ou du visage, les lèvres et/ou les phanères, notamment d'un produit de soin destiné à traiter cosmétiquement la peau et notamment à l'hydrater, la lisser, la dépigmenter, la nourrir, la protéger des rayons solaires, ou lui conférer un traitement cosmétique spécifique. Ainsi elle peut être une base de soin pour les lèvres, une base fixante pour rouge à lèvres, une composition de protection solaire ou de bronzage artificiel, une composition de soin (de jour, de nuit, anti-âge, hydratante) pour le visage; une composition matifiante; une composition de nettoyage de la peau, par exemple un produit démaquillant ou un gel pour le bain ou la douche, ou un pain

ou savon de nettoyage; une composition d'hygiène corporelle notamment un produit déodorant, anti-transpirant, ou encore une composition dépilatoire, un gel ou lotion après-rasage. Elle peut encore se présenter sous la forme d'un produit de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des cils, des ongles ou des cheveux; en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anticernes, un eye-liner, un mascara, un rouge à lèvres, un brillant à lèvres, un crayon à lèvres; un vernis à ongles, un soin des ongles; un produit de tatouage temporaire de la peau du corps.

10 De manière encore plus particulière, la composition selon l'invention trouve application intéressante pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux, ou encore le soin, le traitement cosmétique ou le nettoyage des cheveux.

15 L'invention a donc pour objet un procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique comprenant au moins un composé selon l'invention.

20 De préférence, il s'agit d'un procédé de traitement cosmétique pour le conditionnement des cheveux, en particulier pour leur apporter ou en améliorer la souplesse, le démêlage, le lissage, la peignabilité et la maniabilité de la chevelure. L'application de la composition peut être éventuellement suivie d'une étape de traitement thermique.

25 La composition peut également se présenter sous la forme d'un kit en deux parties, ou plus.

Ces parties peuvent être à mélanger au moment de l'emploi ou bien à appliquer de manière successive sur le substrat kératinique à traiter, en particulier le cheveu.

30 Ces étapes d'application successives peuvent être ou non interrompues par une étape de séchage manuel, avec une serviette par exemple, ou au moyen d'un outil tel qu'un sèche-cheveux par exemple.

Dans un cas préféré de l'invention, la composition comprenant la dispersion selon l'invention est utilisée dans un mode non rincé.

35 Dans un cas préféré de l'invention, la composition comprenant la dispersion selon l'invention est utilisée conjointement à un outil chauffant de mise en forme des cheveux, tel qu'un fer à friser, un fer vagueur, un fer à cranter, un fer à lisser, des bigoudis chauffants. La température de l'outil chauffant utilisé est de préférence comprise entre 60°C et 200°C.

40 Dans un mode de réalisation préféré, on peut appliquer la composition selon l'invention sur les cheveux, humides ou secs, étape suivie éventuellement d'un séchage partiel ou total des cheveux, suivie éventuellement de l'application d'un outil chauffant, qui peut être un sèche-cheveux ou bien un outil permettant de manière

simultanée une contrainte mécanique et un chauffage (fer à lisser, fer vagueur, fer à cranter, fer à friser, utilisant ou non de la vapeur). La température de l'outil est de préférence comprise entre 60°C et 200°C.

5 L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants.

Dans ces exemples, la mise en dispersion aqueuse du copolymère siliconé (Belsil UD-80 de Wacker) est effectuée selon le procédé suivant :

- solubilisation du copolymère dans un solvant organique,
- 10 - ajout de la phase organique contenant la Belsil UD-80 sur une phase aqueuse contenant un tensioactif anionique puis
- émulsification sous agitation rapide (Ultrathurax), et
- évaporation des solvants volatils.

### 15 Exemple 1

On met 10 g de copolymère polysiloxane/polyurée (Belsil UD-80) en solution dans une phase organique constituée de 30 g d'acétate d'éthyle, de 0,5 g de cyclopentadiméthylsiloxane (D5) et de 10 g d'hexanol.

20 Ce mélange est ajouté sous agitation (barreau magnétique) sur 130 g d'une solution aqueuse de lauryl éther sulfate de sodium à 0,1%. Cette dispersion est ensuite homogénéisée par agitation à l'Ultrathurax à 13000 tours par minute pendant 15 minutes.

On obtient ainsi une dispersion blanc opaque dont l'hexanol et l'acétate d'éthyle sont évaporés sous vide à l'évaporateur rotatif.

25 Au final, on obtient une dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée, comprenant 8,9% de copolymère, ainsi que 0,45% de D5 et 0,17% de tensioactif.

### Exemples 2 à 10

30 De façon identique à l'exemple 1, on prépare les dispersions 2 à 10 suivantes, dans lesquelles le tensioactif et le copolymère sont identiques à ceux de l'exemple

|              |                        | Copoly-<br>mère | Phase organique                          |                   | ten-<br>sioactif | eau   |
|--------------|------------------------|-----------------|--|-------------------|------------------|-------|
| Exemple<br>1 | Avant éva-<br>poration | 10 g            | 30g acétate<br>d'éthyle +<br>0,5 g de D5 | Hexanol :<br>10 g | 0,19 g           | 130 g |
|              | Après éva-<br>poration | 8,9%            | D5 : 0,45%                               | Hexanol :<br>0%   | 0,17%            | 90,5% |
| Exemple<br>2 | Avant éva-<br>poration | 7,5 g           | D6 : 82,5g                               | Hexanol :<br>7,5g | 1,7g             | 300 g |
|              | Après éva-<br>poration | 3%              | D6 : 33%                                 | Hexanol :<br>0%   | 0,7%             | 63,3% |

1.



|            |                   |       |                     |                  |        |        |
|------------|-------------------|-------|---------------------|------------------|--------|--------|
| Exemple 3  | Avant évaporation | 7,5 g | D6 : 82,5g          | Hexanol : 7,5g   | 1,7 g  | 300 g  |
|            | Après évaporation | 5,7%  | D6 : 62,7%          | Hexanol : 0%     | 1,3%   | 30,3%  |
| Exemple 4  | Avant évaporation | 30 g  | D6 : 330g           | Hexanol : 30g    | 6,94 g | 1172 g |
|            | Après évaporation | 5,8%  | D6 : 63,8%          | Hexanol : 0%     | 1,3%   | 29,1%  |
| Exemple 5  | Avant évaporation | 30g   | Isododécane : 330g  | Hexanol : 30g    | 6,9 g  | 1172 g |
|            | Après évaporation | 4,9%  | Isododécane : 53,9% | Hexanol : 0%     | 1,1%   | 40,1%  |
| Exemple 6  | Avant évaporation | 3,75g | --                  | Hexanol : 33,75g | 0,87g  | 296 g  |
|            | Après évaporation | 7,4%  | --                  | Hexanol : 0%     | 1,7%   | 90,9%  |
| Exemple 7  | Avant évaporation | 3,75g | Isododécane : 3,75g | Hexanol : 33,75g | 0,87g  | 296 g  |
|            | Après évaporation | 5,9%  | Isododécane : 5,9%  | Hexanol : 0%     | 1,4%   | 86,8%  |
| Exemple 8  | Avant évaporation | 20g   | --                  | Hexanol : 180g   | 4,6g   | 693g   |
|            | Après évaporation | 20,8% | --                  | Hexanol : 0%     | 4,8%   | 74,4%  |
| Exemple 9  | Avant évaporation | 20g   | Isododécane : 60g   | Hexanol : 137g   | 4,6g   | 1013g  |
|            | Après évaporation | 9,9%  | Isododécane : 29,7% | Hexanol : 0%     | 2,3%   | 58,1%  |
| Exemple 10 | Avant évaporation | 20g   | Cetiol UT : 60g     | Hexanol : 137g   | 4,6g   | 1013g  |
|            | Après évaporation | 9,9%  | Cetiol UT : 29,7%   | Hexanol : 0%     | 2,3%   | 58,1%  |

D6 : cyclohexadiméthylsiloxane

Cetiol UT : undecane/tridécane de Cognis.

### **Exemple 11**

- 5 Les dispersions des exemples 1 et 3 à 7 sont diluées avec de l'eau distillée de manière à avoir une concentration finale en copolymère de 3,75% en poids. La dispersion de l'exemple 2 est utilisée telle quelle.

Ces compositions sont appliquées sur des cheveux secs: 1 g de composition appliqué pour 2,7 g de cheveux. Les cheveux sont ensuite séchés au sèche-cheveux: 60°C pendant 20 minutes. Un outil chauffant est finalement appliqué sur la mèche de cheveux traités : 30 secondes à 180°C.

5

Le résultat obtenu est comparé à celui obtenu à partir d'une composition comprenant 3,75% de copolymère Belsil UD-80 sous sa forme commerciale (bille contenant quelques ppm de silice pour faciliter la manipulation) introduit dans un mélange éthanol 55% et isododécane 41,25%. L'application de cette composition de référence est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'invention.

10

Quelque soit la composition envisagée (invention ou référence), les cheveux prennent une forme rémanente dans le temps.

Les cheveux peuvent être lavés 4 fois (shampooing Dop) et la forme peut être ré-imprimée au moins 4 fois sans réapplication de la composition.

15

Les différences résident dans l'aspect des mèches traitées :

|           | Démêlage | Poudrage/particules |
|-----------|----------|---------------------|
| Référence | 1        | 4                   |
| Exemple 1 | 3        | 1                   |
| Exemple 2 | 3        | 3                   |
| Exemple 3 | 4        | 0.5                 |
| Exemple 4 | 5        | 0.5                 |
| Exemple 5 | 5        | 1                   |
| Exemple 6 | 4        | 1.5                 |
| Exemple 7 | 4        | 1.5                 |

20

Démêlage : 1= cheveux très cohésifs; 5 = cheveux parfaitement déliés  
 Poudrage/particules : 0 = absence de poudrage; 5 = poudrage très abondant

On constate donc qu'avec les dispersions selon l'invention, les cheveux sont plus déliés qu'avec la référence, et donc se démêlent mieux; d'une manière générale, le poudrage est également beaucoup moins abondant.

25

**Exemple 12 : application en 2 temps avec prétraitement des cheveux par un**

**silane**

Les dispersions des exemples 1 et 3 à 10 sont diluées avec de l'eau distillée de manière à avoir une concentration finale en copolymère de 3,75% en poids. La dispersion de l'exemple 2 est utilisée telle quelle.

- 5 Elles sont appliquées sur le cheveu, après un prétraitement des cheveux par la formulation suivante : aminopropyltriéthoxysilane (10% matière active) dans une solution aqueuse épaissie (hydroxyéthylcellulose 0,3%) ajustée à pH 10 par de l'acide lactique. Le prétraitement est réalisé avec 1 g de formulation pour 2,7g de
- 10 séchés au sèche-cheveux.

Dans ces conditions, la rémanence des formulations 1 à 10 passe de 4 shampoings à 6 shampoings tout en conservant les qualités cosmétiques de délié et de toucher.

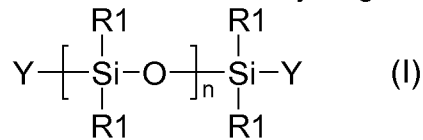
15

|           | Démêlage | Poudrage/particules |
|-----------|----------|---------------------|
| Référence | 1        | 4                   |
| Exemple 4 | 5        | 0                   |

**REVENDEICATIONS**

5 1. Dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée issu de la réaction entre :

-a) au moins un polymère de formule (I) portant à ses extrémités au moins une fonction réactive à hydrogènes labiles :



dans laquelle :

10 - les radicaux R1, identiques ou différents, sont choisis parmi (i) les radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires ou ramifiés en C1-C20, substitués ou non par des hétéroatomes et (ii) les radicaux aromatiques en C6-C30;

- Y, identique ou différent, représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, en C1-C20; comprenant au moins une fonction réactive à hydrogènes labiles; et

15 - n un nombre entier tel que le poids moléculaire moyen du segment polysiloxane est compris entre 300 et 10 000 g/mol; et

-b) au moins un motif dérivé de diisocyanate;

20 ladite dispersion étant susceptible d'être obtenue par un procédé de mise en dispersion comprenant les étapes suivantes :

- solubilisation du copolymère dans une phase organique,

- préparation d'une phase aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs anioniques;

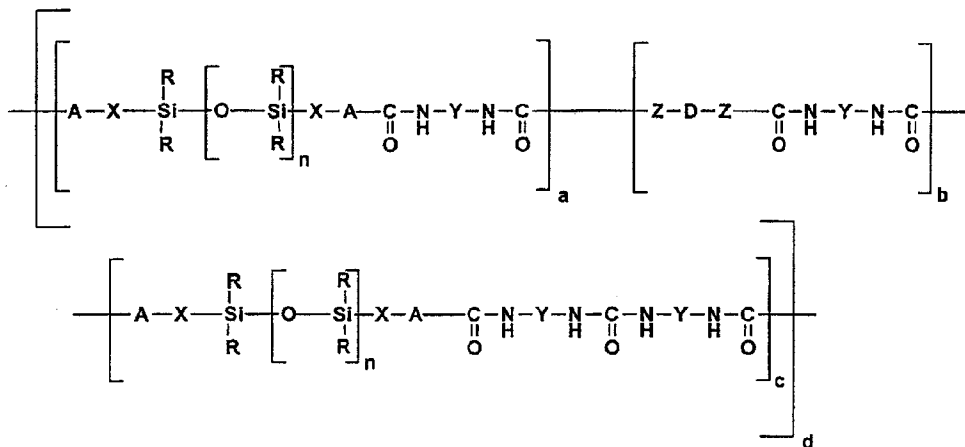
- mélange des phase organique et aqueuse, puis émulsification.

25

2. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère comprend en outre au moins un motif non ionique additionnel, possédant au moins deux fonctions réactives à hydrogènes labiles.

30 3. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère est un copolymère bloc.

4. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère est de formule générale (IV) :



dans laquelle :

- R représente un radical hydrocarboné monovalent, le cas échéant substitué par le fluor ou le chlore, ayant 1 à 20 atomes de carbone,
  - 5 - X représente un radical alkylène ayant 1 à 20 atomes de carbone, dans lequel des unités méthylène non voisines peuvent être remplacées par des radicaux -O-,
  - A représente un atome d'oxygène ou un radical amino -NR'-,
  - Z représente un atome d'oxygène ou un radical amino -NR'-,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone,
  - 10 - Y représente un radical hydrocarboné bivalent, le cas échéant substitué par le fluor ou le chlore, ayant 1 à 20 atomes de carbone,
  - D représente un radical alkylène, le cas échéant substitué par fluor, chlore, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou ester d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ayant 1 à 700 atomes de carbone, dans lequel des unités méthylène non voisines peuvent être remplacées par des radicaux
  - 15 -O-, -C(O)O-, -OC(O)- ou -OC(O)O-,
  - n est un nombre allant de 1 à 2000,
  - a est un nombre d'au moins 1,
  - b est un nombre allant de 0 à 40,
  - c est un nombre allant de 0 à 30, et
  - 20 - d est un nombre supérieur à 0;
- à la condition que A représente dans au moins un des motifs (a) un radical NH.

5. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le procédé comprend en outre une étape d'évaporation de tout ou partie de la phase organique.

6. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase organique comprend un composé liquide (à 20-25°C, 1atm) insoluble dans l'eau et solubilisant du copolymère.

7. Dispersion selon la revendication 6, dans laquelle ledit composé liquide est choisi parmi les composés suivants liquides (20-25°C, 1 atm) :

- les alcools ou polyols en C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- éventuellement cycliques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes;
- les esters de monoalcools ou de polyols et de monoacides ou de polyacides, et en particulier les triglycérides tels que les huiles végétales et les esters de formule générale R3-O-CO-R4, où R3 et R4, identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, voire cycliques, saturés ou insaturés, en C3-C30;
  - les cétones de type R3-CO-R4 où R3 et R4, identiques ou différents, sont des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, voire cycliques, saturés ou insaturés, en C3-C30;
  - les hydrocarbures aromatiques;
  - les alcanes en C5-C30, linéaires, cycliques ou ramifiés;
  - les huiles de silicone, volatiles ou non; on peut notamment citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS), les polyorganosiloxanes phénylés tels que les phényltriméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenylméthyldiméthyltrisiloxanes, les diphenyldiméthicones, les phényldiméthicones, les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement fluorés; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles siliconées perfluorées.
8. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le tensioactif anionique est choisi parmi, seuls ou en mélanges,
- les sels, en particulier les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'aminoalcools ou les sels de métaux alcalino-terreux, des composés suivants : les sulfates d'alkyle, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les alkylarylpolyéthersulfates, les monoglycéride-sulfates; les alkylsulfonates, les phosphates d'alkyle, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les alphaoléfine-sulfonates, les paraffine-sulfonates; les sulfosuccinates d'alkyle, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates; les sulfoacétates d'alkyle; les acylsarcosinates; et les acylglutamates, les groupes alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 6 à 24 atomes de carbone et le groupe aryle désignant de préférence un groupe phényle ou benzyle.
  - les esters d'alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> et d'acides polyglycoside-carboxyliques tels que les glucoside-citrates d'alkyle, les polyglycoside-tartrates d'alkyle, et les polyglycoside-sulfosuccinates d'alkyle ; les sulfosuccinamates d'alkyle, les iséthionates d'acyle et les N-acyltaurates, le groupe alkyle ou acyle de tous ces composés comportant de 12 à 20 atomes de carbone.
  - les lactylates d'acyle dont le groupe acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone.
  - les acides d'alkyl-D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)éther-carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amidoéther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, et leurs mélanges.

9. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le tensioactif anionique est choisi parmi, seul ou en mélanges, les sels, en particulier de sodium, de magnésium ou d'ammonium, de sulfates d'alkyle; d'alkyléther-sulfates, comme le lauryléthersulfate de sodium, de préférence à 2 ou 3 moles d'oxyde d'éthylène; d'alkyléthercarboxylates; et leurs mélanges, les groupes alkyle comportant généralement de 6 à 24 atomes de carbone.
10. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le tensioactif est le lauryléther sulfate de sodium.
11. Composition cosmétique comprenant une dispersion selon l'une des revendications 1 à 10.
12. Composition cosmétique selon la revendication 11, dans laquelle la quantité de copolymère est comprise entre 0,01 et 30% en poids, de préférence entre 0,1 et 20% en poids, notamment entre 0,5 et 10% en poids, voire entre 1 et 5% en poids, de matière sèche de polymère, par rapport au poids de la composition cosmétique.
13. Composition cosmétique selon l'une des revendications 11 à 12, se présentant sous la forme d'un produit de soin, de nettoyage et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des sourcils, des cils, des ongles et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit d'hygiène corporelle, d'un produit capillaire, notamment de soin, de nettoyage, de coiffage, de mise en forme, de coloration des cheveux.
14. Procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de soin, de nettoyage, de coloration, de mise en forme, des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 11 à 13.
15. Kit en deux parties ou plus, comprenant au moins une composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 11 à 13.
- 16 Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de copolymère polysiloxane/polyurée telle que définie à l'une des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes :
- solubilisation du copolymère dans une phase organique,
  - préparation d'une phase aqueuse comprenant un ou plusieurs tensioactifs anioniques;
  - mélange des phase organique et aqueuse, puis émulsification.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2010/050141

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08G18/61 C08G18/10 C08J3/07 A61K8/898 C08G77/452  
 C08L83/10

ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G C08J A61K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | DE 10 2005 017277 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE])<br>20 April 2006 (2006-04-20) | 1-14, 16              |
| Y         | examples 1a, 1c<br>page 2, paragraph 5   | 15                    |
| X         | EP 1 672 006 A1 (CIBA SC PFERSEE GMBH [DE]) 21 June 2006 (2006-06-21)                | 1-14, 16              |
| Y         | page 9; example 1<br>claim 11  | 15                    |
| X         | US 5 643 581 A (MOUGIN NATHALIE [FR] ET AL) 1 July 1997 (1997-07-01)                 | 1-14, 16              |
| Y         | cited in the application<br>claims 1, 20<br>column 1, lines 4-10                     | 15                    |
|           | -----<br>-/--  |                       |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

|  |  |
|--|--|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

|   |   |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br><br><b>27 May 2010</b> | Date of mailing of the international search report<br><br><b>07/06/2010</b> |
|---|---|

|  |  |
|--|--|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br><b>Barrère, Matthieu</b> |
|--|--|



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2010/050141

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | US 2008/171010 A1 (BRUN GAELLE [FR])<br>17 July 2008 (2008-07-17)   | 15                    |
| A         | example 4<br>-----  | 1-14,16               |
| A         | DE 10 2004 058193 A1 (WACKER CHEMIE AG<br>[DE]) 8 June 2006 (2006-06-08)<br>claim 1<br>pages 12-13, paragraph 80<br>----- | 1-16                  |
| A         | US 6 395 265 B1 (MOUGIN NATHALIE [FR] ET<br>AL) 28 May 2002 (2002-05-28)<br>claim 1<br>-----                              | 1-16                  |
| Y         | DE 103 56 494 A1 (HENKEL KGAA [DE])<br>7 July 2005 (2005-07-07)   | 15                    |
| A         | claim 12<br>-----   | 1-14,16               |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050141

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)   | Publication date   |
|--|------------------|---|--|
| DE 102005017277 A1                     | 20-04-2006       | NONE  |  |
| EP 1672006 A1                          | 21-06-2006       | WO 2006063659 A1<br>US 2009311211 A1  | 22-06-2006<br>17-12-2009   |
| US 5643581 A                           | 01-07-1997       | CA 2128949 A1<br>DE 69409591 D1<br>DE 69409591 T2<br>EP 0636361 A1<br>ES 2117987 T3<br>FR 2708199 A1<br>JP 2577870 B2<br>JP 7089822 A                   | 29-01-1995<br>20-05-1998<br>13-08-1998<br>01-02-1995<br>01-09-1998<br>03-02-1995<br>05-02-1997<br>04-04-1995               |
| US 2008171010 A1                       | 17-07-2008       | BR PI0706243 A2<br>CN 101249047 A<br>EP 1938797 A1<br>FR 2907677 A1<br>JP 2008106067 A  | 16-12-2008<br>27-08-2008<br>02-07-2008<br>02-05-2008<br>08-05-2008   |
| DE 102004058193 A1                     | 08-06-2006       | CN 101039988 A<br>EP 1817364 A2<br>WO 2006058656 A2<br>KR 20070086131 A<br>US 2009143496 A1   | 19-09-2007<br>15-08-2007<br>08-06-2006<br>27-08-2007<br>04-06-2009   |
| US 6395265 B1                          | 28-05-2002       | CA 2213995 A1<br>DE 69602431 D1<br>DE 69602431 T2<br>EP 0814764 A1<br>ES 2134022 T3<br>FR 2743297 A1<br>WO 9725021 A1<br>JP 2974419 B2<br>JP 10509742 T | 17-07-1997<br>17-06-1999<br>09-09-1999<br>07-01-1998<br>16-09-1999<br>11-07-1997<br>17-07-1997<br>10-11-1999<br>22-09-1998 |
| DE 10356494 A1                         | 07-07-2005       | EP 1568348 A1   | 31-08-2005   |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050141

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C08G18/61 C08G18/10 C08J3/07 A61K8/898 C08G77/452<br>C08L83/10<br>ADD.<br>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB   |  |  |
|---|--|--|
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C08G C08J A61K C08L<br>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche<br>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data  |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>   |  |  |
| Catégorie*  | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées                                    |
| X   | DE 10 2005 017277 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE])<br>20 avril 2006 (2006-04-20)           | 1-14, 16   |
| Y   | exemples 1a, 1c<br>page 2, alinéa 5  | 15   |
| X   | EP 1 672 006 A1 (CIBA SC PFERSEE GMBH [DE]) 21 juin 2006 (2006-06-21)                          | 1-14, 16   |
| Y   | page 9; exemple 1<br>revendication 11  | 15   |
| X   | US 5 643 581 A (MOUGIN NATHALIE [FR] ET AL) 1 juillet 1997 (1997-07-01)                        | 1-14, 16   |
| Y   | cité dans la demande<br>revendications 1, 20<br>colonne 1, ligne 4-10                          | 15   |
|   | -----<br>-/--  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe   |  |  |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)<br>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<br>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention<br>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément<br>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier<br>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets |  |  |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée   |  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
| 27 mai 2010   |  | 07/06/2010   |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Fonctionnaire autorisé<br><br>Barrère, Matthieu                  |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2010/050141

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                 | no. des revendications visées |
| Y   | US 2008/171010 A1 (BRUN GAELLE [FR])<br>17 juillet 2008 (2008-07-17)   | 15                            |
| A   | exemple 4  | 1-14,16                       |
| A   | -----<br>DE 10 2004 058193 A1 (WACKER CHEMIE AG<br>[DE]) 8 juin 2006 (2006-06-08)<br>revendication 1<br>pages 12-13, alinéa 80 | 1-16                          |
| A   | -----<br>US 6 395 265 B1 (MOUGIN NATHALIE [FR] ET<br>AL) 28 mai 2002 (2002-05-28)<br>revendication 1                           | 1-16                          |
| Y   | -----<br>DE 103 56 494 A1 (HENKEL KGAA [DE])<br>7 juillet 2005 (2005-07-07)  | 15                            |
| A   | revendication 12   | 1-14,16                       |
|   | -----  |                               |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050141

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|---|--|
| DE 102005017277 A1                              | 20-04-2006             | AUCUN   |  |
| EP 1672006 A1                                   | 21-06-2006             | WO 2006063659 A1<br>US 2009311211 A1  | 22-06-2006<br>17-12-2009   |
| US 5643581 A                                    | 01-07-1997             | CA 2128949 A1<br>DE 69409591 D1<br>DE 69409591 T2<br>EP 0636361 A1<br>ES 2117987 T3<br>FR 2708199 A1<br>JP 2577870 B2<br>JP 7089822 A                   | 29-01-1995<br>20-05-1998<br>13-08-1998<br>01-02-1995<br>01-09-1998<br>03-02-1995<br>05-02-1997<br>04-04-1995               |
| US 2008171010 A1                                | 17-07-2008             | BR PI0706243 A2<br>CN 101249047 A<br>EP 1938797 A1<br>FR 2907677 A1<br>JP 2008106067 A  | 16-12-2008<br>27-08-2008<br>02-07-2008<br>02-05-2008<br>08-05-2008   |
| DE 102004058193 A1                              | 08-06-2006             | CN 101039988 A<br>EP 1817364 A2<br>WO 2006058656 A2<br>KR 20070086131 A<br>US 2009143496 A1   | 19-09-2007<br>15-08-2007<br>08-06-2006<br>27-08-2007<br>04-06-2009   |
| US 6395265 B1                                   | 28-05-2002             | CA 2213995 A1<br>DE 69602431 D1<br>DE 69602431 T2<br>EP 0814764 A1<br>ES 2134022 T3<br>FR 2743297 A1<br>WO 9725021 A1<br>JP 2974419 B2<br>JP 10509742 T | 17-07-1997<br>17-06-1999<br>09-09-1999<br>07-01-1998<br>16-09-1999<br>11-07-1997<br>17-07-1997<br>10-11-1999<br>22-09-1998 |
| DE 10356494 A1                                  | 07-07-2005             | EP 1568348 A1   | 31-08-2005   |