

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 137 832

②1 N° d'enregistrement national : **22 07213**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/06** (2022.01), A 61 K 8/87, 8/73, A 61 Q 19/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.07.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.01.24 Bulletin 24/03.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PORTAL Julien, HERVE Baptiste et AGACH Mickaël.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : Lavoix.

⑤4 Emulsion huile-dans-eau comprenant un polyuréthane et une charge spécifiques.

⑤7 Emulsion huile-dans-eau comprenant un polyuréthane et une charge spécifiques

La présente invention concerne une composition cosmétique sous forme d'émulsion huile-dans-eau (H/E) comprenant :

- au moins un polyuréthane pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs prépolymères polyuréthanes A) à fonction isocyanate, insolubles dans l'eau, non dispersibles à l'eau, avec un ou plusieurs composés à fonction amino B), ledit prépolymère polyuréthane A) pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs polyesterpolyols ayant une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C et d'un ou plusieurs polyisocyanates ; et

- au moins une charge choisie parmi les particules de cellulose, les silices hydrophobes et leurs mélanges.

Figure pour l'abrégé : néant

FR 3 137 832 - A1



Description

Titre de l'invention : Emulsion huile-dans-eau comprenant un polyuréthanne et une charge spécifiques

- [0001] La présente invention concerne une composition cosmétique sous forme d'émulsion huile-dans-eau (H/E) comprenant :
- [0002] - au moins un polyuréthanne pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs pré-polymères polyuréthannes A) à fonction isocyanate, insolubles dans l'eau, non dispersibles à l'eau, avec un ou plusieurs composés à fonction amino B), ledit pré-polymère polyuréthanne A) pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs polyesters-polyols ayant une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C et d'un ou plusieurs polyisocyanates ; et
- [0003] - au moins une charge choisie parmi les particules de cellulose, les silices hydrophobes et leurs mélanges.
- [0004] Au cours du processus de vieillissement, il apparaît différents signes sur la peau, très caractéristiques de ce vieillissement, se traduisant notamment par une modification de la structure et des fonctions cutanées. Les principaux signes cliniques du vieillissement cutané sont notamment l'apparition de ridules et de rides profondes, en augmentation avec l'âge.
- [0005] Il est connu de traiter ces signes du vieillissement en utilisant des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des actifs capables de lutter contre le vieillissement, tels que les α -hydroxy-acides, les β -hydroxy-acides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Toutefois, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application. Or, on cherche de plus en plus à obtenir un effet immédiat des actifs utilisés, conduisant rapidement à un lissage des rides et ridules et à la disparition des marques de fatigue.
- [0006] Les produits cosmétiques nécessitent souvent l'emploi de polymère filmogène pour obtenir un dépôt du produit sur les matières kératiniques présentant de bonnes propriétés cosmétiques. En particulier, il est nécessaire que le dépôt filmogène présente une bonne tenue, en particulier que le dépôt ne transfère pas lors du contact avec les doigts, les vêtements, ainsi qu'une bonne tenue au contact de l'eau, notamment de la pluie ou lors de la douche ou bien encore que le dépôt soit insensible à la transpiration ou au sébum, ainsi qu'aux matières grasses des aliments notamment des corps gras alimentaires tels que les huiles.
- [0007] Il est connu d'utiliser des dispersions de particules de polymère, dans des milieux or-

ganiques 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.

[0008] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre à disposition une composition pour traiter les matières kératiniques en particulier la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement la peau du visage, dont le film résiduel après application sur lesdites matières adhère bien aux matières kératiniques, est élastique avec le moins de fragmentation possible, le moins de décollement au substrat possible, non collant, présentant une bonne tenue vis-à-vis des agressions extérieures, et dans le temps, ne dégorgeant pas, résistant à la sueur, au sébum, peu sensible aux huiles telles que les huiles alimentaires, notamment au sébum. En particulier, un but de l'invention est de mettre à disposition une composition cosmétique présentant une tenue (i.e. résistance aux frottements et à l'action des fluides corporels) améliorée, en particulier vis-à-vis des charges déposées.

[0009] La présente invention répond à ce problème.

[0010] La présente invention propose donc une composition cosmétique sous forme d'émulsion huile-dans-eau (H/E) comprenant :

[0011] - au moins un polyuréthane pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs pré-polymères polyuréthanes A) à fonction isocyanate, insolubles dans l'eau, non dispersibles à l'eau, avec un ou plusieurs composés à fonction amino B), ledit pré-polymère polyuréthane A) pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs polyestertpolyols ayant une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C et d'un ou plusieurs polyisocyanates ; et

[0012] - au moins une charge choisie parmi les particules de cellulose, les silices hydrophobes et leurs mélanges.

[0013] La composition selon l'invention, sous forme d'émulsion H/E, permet de fixer durablement les charges sous forme de dépôts. Par fixation durable, on entend au moins une journée.

[0014] La composition selon l'invention est une émulsion huile-dans-eau. Par « émulsion huile-dans-eau » ou « émulsion H/E », on entend une composition comprenant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse continue.

[0015] La présente invention a également pour objet un procédé cosmétique de soin des matières kératiniques, comprenant l'application d'une composition selon l'une des revendications précédentes, sur les matières kératiniques, de préférence la peau.

Polyuréthane

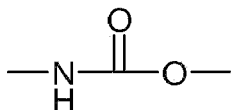
[0016] La composition selon l'invention comprend au moins un polyuréthane spécifique.

[0017] De préférence le polyuréthane est susceptible d'être obtenu selon la description de la demande WO2021/198051. Il peut être obtenu par réaction d'un ou plusieurs pré-

polymères polyuréthanes à fonction isocyanate A) ne comportant essentiellement ni groupements ioniques ni ionogènes, avec un ou plusieurs composés à fonction amino B).

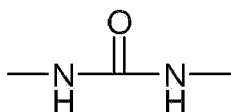
- [0018] Dans le cadre de l'invention, l'expression « prépolymère polyuréthane insoluble dans l'eau, non dispersible dans l'eau » signifie notamment que la solubilité dans l'eau du prépolymère utilisé selon l'invention à 23°C est inférieure à 10 g/litre, plus de préférence moins de 5 g/litre et le prépolymère à 23° aucune dispersion stable à la sédimentation dans l'eau, en particulier l'eau déminéralisée. En d'autres termes, le prépolymère décante lorsqu'on essaie de le disperser dans l'eau.
- [0019] Le prépolymère polyuréthane A) utilisé selon l'invention présente de préférence des groupes isocyanates terminaux, c'est-à-dire que les groupes isocyanates sont situés aux extrémités des chaînes du prépolymère. Toutes les extrémités de chaîne d'un polymère ont de manière particulièrement préférée des groupes isocyanate.
- [0020] En outre, le prépolymère polyuréthane A) utilisé selon l'invention ne présente de préférence essentiellement ni groupes ioniques ni ionogènes, c'est-à-dire des groupes capables de former des groupes ioniques, c'est-à-dire que la teneur en groupes ioniques et ionogènes est avantageusement inférieure à 15 milliéquivalents pour 100 g de prépolymère polyuréthane A), de préférence inférieure à 5 milliéquivalents, de manière particulièrement préférée inférieure à 1 milliéquivalent et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 0,1 milliéquivalent pour 100 g de prépolymère polyuréthane A). Les composés à fonction amino B) sont de préférence choisis parmi les amines et/ou diamines primaires et/ou secondaires. En particulier, les composés amino-fonctionnels B) comprennent au moins une diamine. Les composés amino-fonctionnels B) sont de préférence fabriqués à partir de composés amino-fonctionnels B2).
- [0021] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, les composés amino-fonctionnels B) comprennent au moins un composé amino-fonctionnel B2) qui a des groupements ioniques et/ou ionogènes. Le groupe sulfonate ou acide sulfonique, plus préférablement le groupe sulfonate de sodium, est particulièrement préférablement utilisé en tant que groupe ionique et/ou ionogène.
- [0022] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les composés amino-fonctionnels B) comprennent à la fois des composés amino-fonctionnels B2) qui ont un groupe ionique et/ou ionogène et des composés amino-fonctionnels B1) qui n'ont pas de groupes ioniques ou ionogènes.
- [0023] Selon l'invention, les polyuréthanes sont des composés polymères qui ont au moins deux, de préférence au moins trois, motifs répétitifs contenant des groupes uréthane :

[0024]



[0025] Selon l'invention, sont également inclus les polyuréthanes qui, en raison du procédé de production, contiennent également des unités répétitives contenant des groupes urée :

[0026]



[0027] Le polyuréthane peut être dispersé, c'est-à-dire essentiellement non présent en solution. En plus d'autres milieux liquides pouvant être présents, tels que des solvants, l'eau peut être le composant principal (> 50 % en poids) des milieux dispersants, par rapport à la quantité totale de milieux dispersants liquides dans les compositions cosmétiques selon l'invention, et il peut également être le seul milieu dispersant liquide.

[0028] Les dispersions aqueuses de polyuréthane utilisées pour préparer les compositions cosmétiques selon l'invention ont de préférence une teneur en composés organiques volatils (COV) inférieure à 10 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 3 % en poids, encore plus préférentiellement inférieure à 1 % en poids par rapport à la dispersion aqueuse de polyuréthane. Dans le cadre de la présente invention, la teneur en composés organiques volatils (COV) est déterminée notamment par analyse par chromatographie en phase gazeuse.

[0029] Les prépolymères A) utilisés pour fabriquer les polyuréthanes peuvent être obtenus par réaction d'un ou plusieurs polyesters polyols ayant une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C et d'un ou plusieurs polyisocyanates. Le ou les polyesters polyols utilisés pour préparer les prépolymères A) ont plus préférentiellement une température de transition vitreuse Tg de -50 à 0°C, de manière particulièrement préférée de -40 à -10°C, déterminée dans chaque cas par mesure DSC selon DIN 65467, avec une vitesse de chauffage de 20 K/min. Les polyuréthanes utilisés selon l'invention présentent de préférence une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C, de manière particulièrement préférée de -50 à 0°C, de manière particulièrement préférée de -30 à 0°C, de manière tout particulièrement préférée de -20 à -10°C, déterminée dans chaque cas par mesure DSC selon DIN 65467 avec une vitesse de chauffage de 20 K/min.

[0030] On utilise de préférence un ou plusieurs polyuréthanes selon l'invention, avec au moins 50% en poids des composants utilisés pour construire le(s) polyuréthane(s), en particulier le(s) polyester polyol(s), plus préférentiellement les acides dicarboxyliques et/ou les acides dicarboxyliques utilisés pour construire le(s) polyol(s) de polyester dihydroxylés, issus de sources renouvelables. Le polymère obtenu, qui est à base d'au moins 50% en poids de matières premières biosourcées, peut être qualifié de "naturellement dérivé" (ingrédients d'origine naturelle) selon la norme ISO 16128-1.

[0031] Selon l'invention, le terme « issu de sources renouvelables » signifie qu'une source

est choisie pour le matériau correspondant qui représente au moins 90 % en poids, de préférence au moins 95 % en poids, de manière particulièrement préférée au moins 99 % en poids, de la matière, dite « issue de sources renouvelables », issue de processus végétaux ou de fermentation dans lesquels seuls des organismes vivants et des végétaux participent au processus de fermentation.

- [0032] Le ou les polyuréthane(s) utilisé(s) selon l'invention sont de préférence issus de sources renouvelables, c'est-à-dire biosourcés, à hauteur d'au moins 30% molaire, de manière particulièrement préférée au moins 40% molaire, de manière particulièrement préférée au moins 50% molaire.
- [0033] De préférence, le polyuréthane peut être obtenu par réaction d'un ou plusieurs prépolymères polyuréthanes à fonction isocyanate, insolubles dans l'eau, non dispersibles dans l'eau, avec un ou plusieurs composés à fonction amino B), et le prépolymère polyuréthane A) est obtenu en faisant réagir un ou plusieurs polyesters polyols avec une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50 °C et un ou plusieurs polyisocyanates.
- [0034] Les polyuréthanes selon l'invention contiennent, via le prépolymère A), un ou plusieurs des pôles polyesters d'origine biosourcée précités avec la température de transition vitreuse spécifique décrite. En outre, les prépolymères présents selon l'invention peuvent contenir au moins une séquence choisie dans le groupe constitué par les séquences polyéther, polycarbonate, polyéther-polycarbonate et autres polyesters. Selon l'invention, cela peut signifier que les polyuréthanes contiennent des unités répétitives contenant des groupes éther et/ou des groupes carbonate et des groupes ester. Les polyuréthanes selon l'invention peuvent par exemple être exclusivement des séquences polyester à base des polyester polyols décrits ci-dessus avec une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50 °C inclus. Cependant, ils peuvent également présenter en plus des séquences de polyéther et de polycarbonate, telles que celles qui se forment, par exemple, lors de la production de polyols de polycarbonate à l'aide de diols de polyéther. En outre, ils peuvent présenter des enchaînements polyéther-polycarbonate qui résultent de l'utilisation de polyols polyéther-polycarbonate, comme décrit plus en détail ci-après.
- [0035] Les polyuréthanes préférés selon l'invention sont obtenus à l'aide de polyesterpolyols ayant une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C, qui ont des poids moléculaires moyens en nombre de préférence d'environ 400 à environ 6000 g/mol, déterminés ici et dans le suivant les données de poids moléculaire par chromatographie par perméation de gel par rapport à l'étalon de polystyrène dans le tétrahydrofurane à 23°C. Leur utilisation dans la production de polyuréthanes ou de prépolymères de polyuréthane conduit à la formation de séquences polyester correspondantes dans les polyuréthanes, avec un poids moléculaire correspondant de ces séquences, par réaction

avec des polyisocyanates. Selon l'invention, une préférence particulière est donnée aux polyuréthanes qui sont fabriqués à partir de polyesterpolyols avec une température de transition vitreuse T_g d'au moins -50°C avec une structure linéaire et éventuellement en plus des diols de polyéther et/ou des diols de polycarbonate et/ou des polyols de polyéther polycarbonate ou d'autres polyols de polyester.

- [0036] Les polyuréthanes de la présente invention sont de préférence des molécules essentiellement linéaires, mais peuvent également être ramifiés, ce qui est moins préféré.
- [0037] La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes utilisés de préférence selon l'invention est par exemple d'environ 1000 à 200000 g/mol, de préférence de 5000 à 150000 g/mol.
- [0038] Les polyuréthanes selon l'invention peuvent être formulés sous forme de dispersions aqueuses.
- [0039] Il existe des polyuréthanes ou des dispersions de polyuréthane préférés pour lesquels les caractéristiques suivantes sont présentes :
- [0040] A) prépolymères à fonctionnalité isocyanate,
- [0041] A1) polyisocyanates organiques,
- [0042] A2) polyester polyols avec une température de transition vitreuse T_g d'au moins -50°C , de préférence avec des masses moléculaires moyennes en nombre de 400 à 8000 g/mol, déterminées ici et dans les données de masse moléculaire suivantes par chromatographie par perméation de gel par rapport à un étalon polystyrène dans le tétrahydrofurane à 23°C , plus préférentiellement de 400 à 6000 g/mol et plus préférentiellement de 600 à 3000 g/mol, et des fonctionnalités OH de préférence de 1,5 à 6, plus préférentiellement de 1,8 à 3, plus particulièrement de préférence de 1,9 à 2,1,
- [0043] A3) des composés éventuellement hydroxyfonctionnels avec des masses moléculaires de préférence de 62 à 399 g/mol, et
- [0044] A4) des agents hydrophilisants éventuellement non ioniques, et
- [0045] B) certains ou tous leurs groupes NCO libres sont ensuite mis à réagir avec un ou plusieurs composés à fonction amino B), tels que des amines et/ou des diamines primaires et/ou secondaires.
- [0046] Les polyuréthanes utilisés selon l'invention sont de préférence dispersés dans l'eau avant, pendant ou après l'étape B).
- [0047] Dans l'étape B), une préférence particulière est donnée à la réaction avec une diamine ou plusieurs diamines avec allongement de chaîne. De plus, des amines monofonctionnelles peuvent être ajoutées en tant que terminateurs de chaîne pour contrôler le poids moléculaire.
- [0048] En particulier, des amines peuvent être utilisées en tant que composant B) qui n'ont pas de groupes ioniques ou ionogènes, tels que des groupes hydrophilisants anioniques, dans le composant B1 suivant), et des amines peuvent être utilisées qui ont des groupes

ioniques ou ioniques, comme en particulier des groupes hydrophilisants anioniques, dans le composant suivant B2).

- [0049] Dans l'étape B) de la réaction du prépolymère, un mélange du composant B1) et du composant B2) est de préférence mis à réagir. En utilisant le composant B1), une masse molaire élevée peut être établie sans que la viscosité du prépolymère à fonctionnalité isocyanate précédemment préparé n'augmente dans une mesure qui empêcherait le traitement. En utilisant la combinaison des composants B1) et B2), un équilibre optimal entre l'hydrophilie et la longueur de la chaîne et donc une sensation agréable sur la peau peut être établi. Les polyuréthanes utilisés selon l'invention présentent de préférence des groupements anioniques, de préférence des groupements sulfonate. Ces groupes anioniques sont introduits dans les polyuréthanes utilisés selon l'invention via le composant amine B2) ayant réagi à l'étape B). Les polyuréthanes utilisés selon l'invention peuvent également contenir des composants non ioniques à des fins hydrophiles. Les polyuréthanes utilisés selon l'invention contiennent de manière particulièrement préférée exclusivement des groupes sulfonate pour l'hydrophilisation, qui sont introduits dans le polyuréthane en tant que composant B2) via des diamines correspondantes.
- [0050] Afin d'obtenir une bonne stabilité à la sédimentation, la taille moyenne en nombre des particules des dispersions spéciales de polyuréthane est de préférence inférieure à 750 nm, de manière particulièrement préférée inférieure à 500 nm, déterminée par spectroscopie à corrélation laser après dilution avec de l'eau déminéralisée, appareil Malvern Zetasizer utilisé 1000, Malvern Institut Limitée.
- [0051] L'extrait sec des dispersions de polyuréthane est généralement de 10 à 70 % en poids, de préférence de 30 à 65 % en poids, de manière particulièrement préférée de 30 à 50 % en poids. Selon l'invention, l'extrait sec est déterminé en chauffant un échantillon pesé à 125°C jusqu'à poids constant. Si le poids reste constant, la teneur en solides est calculée en pesant à nouveau l'échantillon.
- [0052] Ces dispersions de polyuréthane contiennent de préférence moins de 5 % en poids, de manière particulièrement préférée moins de 0,2 % en poids, par rapport à la masse des dispersions, d'amines organiques non liées. La teneur dans les compositions cosmétiques décoratives est d'autant plus faible.
- [0053] Les polyisocyanates appropriés du composant A1) sont notamment les polyisocyanates aliphatiques, aromatiques ou cycloaliphatiques connus en soi de l'homme du métier et ayant une fonctionnalité NCO supérieure ou égale à 2.
- [0054] Des exemples de ces polyisocyanates appropriés sont le diisocyanate de 1,4-butylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène (HDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate de 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthylhexaméthylène, le bis isomère bis (4,4'-isocyanatocyclohexyl)méthane ou leurs mélanges de toute teneur en isomères,

1,4-cyclohexylène diisocyanate, 4-isocyanatométhyl-1,8-octane diisocyanate (nonane triisocyanate), 1,4-phénylène diisocyanate, 2,4- et/ou 2,6-toluylène diisocyanate, 1,5-naphtylène diisocyanate, 2,2'- et/ou 2,4'- et/ou 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, 1,3- et/ou 1,4-bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)benzène (TMXDI), 1,3-bis(isocyanatométhyl)benzène (XDI) et 2,6-diisocyanatohexanoates d'alkyle (diisocyanates de lysine) avec des groupes alkyle en C1-C8.

- [0055] La préférence est donnée aux polyisocyanates ou aux mélanges de polyisocyanates du type mentionné ci-dessus avec des groupes isocyanates liés exclusivement de manière aliphatique ou cycloaliphatique ou à des mélanges de ceux-ci et une fonctionnalité NCO moyenne du mélange de 2 à 4, de préférence de 2 à 2,6 et de manière particulièrement préférée de 2 à 2,4, de préférence 2.
- [0056] Une préférence particulière est donnée à l'utilisation du diisocyanate d'hexaméthylène, du diisocyanate d'isophorone ou des bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)méthanes isomères et des mélanges des diisocyanates susmentionnés dans A1).
- [0057] En A2) les polyester polyols polymères de température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C et de masse moléculaire moyenne en nombre Mn de préférence 400 à 8000 g/mol, plus préférentiellement 400 à 6000 g/mol et particulièrement de préférence 600 à 3000 g/mol sont utilisés. Ceux-ci ont de préférence une fonctionnalité OH de 1,5 à 6, de manière particulièrement préférée de 1,8 à 3, de manière tout particulièrement préférée de 1,9 à 2,1.
- [0058] L'expression polyester polyols « polymériques » signifie ici notamment que les polyols cités présentent au moins deux, plus préférentiellement au moins trois motifs répétitifs reliés entre eux.
- [0059] Ces polyesters polyols selon l'invention de température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C peuvent être utilisés en A2) seuls ou en mélanges quelconques entre eux. D'autres polyols pouvant également être présents sont les polyester polyols, les polyacrylate polyols, les polyuréthane polyols, les polycarbonate polyols, les polyéther polyols, les polyester polyacrylate polyols, les polyuréthane polyacrylate polyols, les polyuréthane polyester polyols, les polyuréthane polyéther polyols, les polyuréthane polycarbonate polyols et les polyester polycarbonate polyols connus en soi de l'homme du métier.
- [0060] Les polyester polyols utilisés selon l'invention sont les polycondensats connus de di- et éventuellement tri- et tétraols et d'acides di- et éventuellement tri- et tétracarboxyliques ou d'acides hydroxycarboxyliques ou de lactones. Au lieu des acides polycarboxyliques libres, les anhydrides d'acides polycarboxyliques correspondants ou les esters d'acides polycarboxyliques correspondants d'alcools inférieurs peuvent également être utilisés pour produire le polyester. Des exemples de diols appropriés

sont l'éthylène glycol, le butylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, les polyalkylène glycols tels que le polyéthylène glycol, ainsi que le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le butanediol(1,3), le butanediol(1,4), hexanediol(1, 6) et isomères, néopentylglycol ou ester de l'acide hydroxypivalique et de l'acide rénéopentylglycol, où hexanediol(1,6) et isomères, butanediol(1,4), le néopentylglycol et l'ester de néopentylglycol d'acide hydroxypivalique sont préférés. De plus, des polyols tels que le triméthylolpropane, le glycérol, l'érythritol, le pentaérythritol, le triméthylolbenzène ou l'isocyanurate de trishydroxyéthyle peuvent également être utilisés.

[0061] Des acides comme l'acide phtalique, acide isophtalique, acide téréphtalique, acide tétrahydrophthalique, acide hexahydrophthalique, acide cyclohexanedicarboxylique, acide adipique, acide azélaïque, acide sébacique, acide glutarique, acide tétrachlorophthalique, acide maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide malonique, acide succinique, acide subérique, l'acide 2-méthylsuccinique, l'acide 3,3-diéthylglutarique et/ou l'acide 2,2-diméthylsuccinique peuvent être utilisés. Les anhydrides correspondants peuvent également être utilisés comme source d'acide.

[0062] Les polyols qui ont plus de deux groupes OH sont décrits ci-dessus. A la place ou en plus de cela, il est également possible d'utiliser des polyols tels que le triméthylolpropane, le glycérol, l'érythritol, le pentaérythritol, le triméthylolbenzène ou l'isocyanurate de trishydroxyéthyle. Si la fonctionnalité moyenne du polyol à estérifier est >2 , des acides monocarboxyliques tels que l'acide benzoïque et l'acide hexanecarboxylique peuvent également être utilisés.

[0063] Les acides préférés sont les acides aliphatiques ou aromatiques, de manière particulièrement préférée les acides aliphatiques du type mentionné ci-dessus, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide isophtalique et l'acide phtalique sont particulièrement préférés.

[0064] L'acide succinique, qui est de préférence utilisé pour la production des polyester polyols utilisés selon l'invention, est de préférence obtenu à partir de sources renouvelables. L'acide succinique est produit, par exemple, par fermentation d'amidon ou de biomasse, comme décrit dans DE 10 2008 051727 A1 et DE 10 2007 019184, par exemple. Selon l'invention, au moins 50% en poids de l'acide succinique utilisé provient de préférence de sources renouvelables. Par ailleurs ou en complément, au moins une partie des composés dihydroxy utilisés dans le polyester polyol selon l'invention peut également provenir de sources renouvelables, et ainsi augmenter la proportion des composants polyuréthanes issus de sources renouvelables. Le polyester polyol utilisé selon l'invention contient de préférence au moins un composé dihydroxy choisi parmi 1, 4-butanediol, 1,3-propanediol, isopropanediol, 1,6-hexanediol, éthylène glycol, qui sont de préférence dérivés de sources renouvelables, et leurs mélanges, avant les acides hydroxycarboxyliques utilisés comme

réactifs dans la préparation d'un polyester à terminaison hydroxyle polyol peuvent également être utilisés sont, par exemple, l'acide hydroxycaproïque, l'acide hydroxybutyrique, l'acide hydroxydécanoïque, l'acide hydroxystéarique et similaires. Des lactones appropriées sont la caprolactone, la butyrolactone et leurs homologues. La caprolactone est préférée.

- [0065] Sont particulièrement préférés selon l'invention comme composant A2) pour la production des polyuréthanes, les polyesterpolyols avec une température de transition vitreuse T_g d'au moins -50°C et une masse moléculaire moyenne en nombre de 600 à 3000 g/mol, en particulier les polyester polyols aliphatiques à base d'acides carboxyliques aliphatiques et de polyols aliphatiques, notamment à base d'acide succinique ou d'acide adipique et d'alcools aliphatiques tels que le butanediol(1,4), l'hexanediol(1,6) et/ou le néopentylglycol.
- [0066] En plus du polyester polyol décrit ci-dessus comme composant A2), d'autres polyols peuvent être présents dans le polyuréthane utilisé selon l'invention, par exemple des polycarbonates contenant des groupes hydroxyle, de préférence des polycarbonate diols, avec des masses moléculaires moyennes en nombre M_n de préférence de 400 à 8000 g/mol, de préférence 600 à 3000 g/mol sont utilisés. Ceux-ci peuvent être obtenus en faisant réagir des dérivés d'acide carbonique, tels que le carbonate de diphenyle, le carbonate de diméthyle ou le phosgène, avec des polyols, de préférence des diols.
- [0067] Des exemples de tels diols sont l'éthylène glycol, le 1,2- et 1,3-propanediol, le 1,3- et 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le néopentyl glycol, le 1,4-bishydroxyméthylcyclohexane, 2-méthyl-1,3-propanediol, 2,2,4-triméthylpentanediol-1,3, dipropylène glycol, polypropylène glycols, dibutylène glycol, polybutylène glycols, bisphénol A et diols modifiés par des lactones du type mentionné ci-dessus.
- [0068] Le composant diol contient de préférence 40 à 100 % en poids d'hexanediol, la préférence étant donnée au 1,6-hexanediol et/ou aux dérivés d'hexanediol. De tels dérivés d'hexanediol sont basés sur l'hexanediol et ont des groupes ester ou éther en plus des groupes OH terminaux. De tels dérivés peuvent être obtenus en faisant réagir l'hexanediol avec un excès de caprolactone ou en éthérifiant l'hexanediol avec lui-même pour former du di- ou du trihexylène glycol.
- [0069] Au lieu ou en plus des diols de polycarbonate purs, des diols de polyéther polycarbonate peuvent également être utilisés.
- [0070] Les polycarbonates contenant des groupes hydroxyle ont de préférence une structure linéaire.
- [0071] Il est également possible d'utiliser des polyéther polyols en plus des polyester polyols selon l'invention. Sont particulièrement appropriés, par exemple, les polyéthers de polytétraméthylène glycol connus en soi dans la chimie des polyuréthanes, tels qu'ils

peuvent être obtenus par polymérisation de tétrahydrofurane au moyen d'une ouverture de cycle cationique.

- [0072] De même, des polyols de polyéther appropriés sont les produits d'addition connus d'oxyde de styrène, d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, d'oxyde de butylène et/ou d'épichlorhydrine sur des molécules starter difonctionnelles ou polyfonctionnelles. En particulier, les polyalkylène glycols tels que le polyéthylène, le polypropylène et/ou les polybutylène glycols peuvent être utilisés, notamment avec les masses moléculaires préférées mentionnées ci-dessus.
- [0073] Tous les composés connus de l'art antérieur peuvent être utilisés comme molécules starter appropriées, comme par exemple l'eau, le butyldiglycol, le glycérol, le diéthylène glycol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le sorbitol, l'éthylènediamine, la triéthanolamine, le 1,4-butanediol.
- [0074] Les polyols particulièrement préférés qui peuvent être présents en plus du composant A2) sont les polyéthers de polytétraméthylène glycol et les polyols de polycarbonate ou leurs mélanges, et les polyéthers de polytétraméthylène glycol sont particulièrement préférés.
- [0075] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, les mélanges de polyols suivants peuvent être utilisés en plus du polyester polyol selon l'invention (composant A2): les mélanges contenant au moins un polyéther polyol et au moins un polycarbonate polyol, les mélanges contenant plus d'un polyéther polyol, ou un mélange de plusieurs polyéther polyols de poids moléculaires différents, en particulier poly(tétraméthylène glycol) polyéther polyols (tels que $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{H})$), les mélanges contenant plus d'un polyéther polyol et au moins un polycarbonate polyol, et les pôles polyester précités, le composant polyol ne comportant par définition essentiellement ni groupements ioniques ni ionogènes.
- [0076] Eventuellement, des polyols, en particulier des polyols non polymères, dans la plage de poids moléculaire de 62 à 399 mol/g avec jusqu'à 20 atomes de carbone, tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butylène glycol, cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanediméthanol, 1,6-hexanediol, néopentyl glycol, éther dihydroxyéthylique d'hydroquinone, bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane), on utilise le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl) propane), le triméthylolpropane, le triméthyloléthane, la glycérine, le pentaérythritol et tous leurs mélanges, notamment le néopentyl glycol. Sont également appropriés les diols d'ester dans la plage de poids moléculaire mentionnée, tels que l'ester d'acide α -hydroxybutyl- γ -hydroxycaproïque, l'ester d'acide co-hydroxyhexyl- γ -hydroxybutyrique,
- [0077] En outre, des composés monofonctionnels réactifs avec les isocyanates contenant des groupes hydroxyle peuvent également être utilisés comme composant A3). Des

exemples de tels composés monofonctionnels sont l'éthanol, le n-butanol, l'éther monobutylique d'éthylène glycol, l'éther monométhyle de diéthylène glycol, l'éther monobutylique de diéthylène glycol, l'éther monométhyle de propylène glycol, l'éther monométhyle de dipropylène glycol, l'éther monométhyle de tripropylène glycol, l'éther monopropyle de dipropylène glycol, l'éther monobutylique de propylène glycol, éther monobutylique de dipropylèneglycol, éther monobutylique de tripropylèneglycol, 2-éthylhexanol, 1-octanol, 1-dodécanol, 1-hexadécanol.

[0078] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le polyuréthane utilisé selon l'invention contient moins d'environ 10 % en poids de composant A3), de préférence moins de 5 % en poids de composant A3), par rapport à chaque fois à la masse totale du polyuréthane, le composant est encore plus préféré A3) non utilisé pour produire le polyuréthane.

[0079] Le cas échéant, un ou plusieurs agents hydrophilisants non ioniques, en particulier réactifs avec les isocyanates, sont utilisés comme composant A4) pour la production des polyuréthanes utilisés selon l'invention. Les agents hydrophilisants utilisés comme composant A4) diffèrent notamment des composants A2) et A3).

[0080] Des exemples de composés d'hydrophilisation non ioniques appropriés en tant que composant A4) sont des éthers de polyoxyalkylène qui ont des groupes réactifs avec les isocyanates tels que des groupes hydroxyle, amino ou thiol. La préférence est donnée aux polyétheralcools d'oxyde de polyalkylène monohydroxyfonctionnels ayant une moyenne statistique de 5 à 70, de préférence 7 à 55, unités d'oxyde d'éthylène par molécule Car elles sont accessibles de manière classique par alcoxylation de molécules starter appropriées (par exemple dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4ème édition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim, p. 31-38). Il s'agit soit d'éthers d'oxyde de polyéthylène purs, soit d'éthers d'oxyde de polyalkylène mixtes, contenant au moins 30 % en moles, de préférence au moins 40 % en moles, par rapport à l'ensemble des unités d'oxyde d'alkylène présentes, d'unités d'oxyde d'éthylène.

[0081] Les composés non ioniques particulièrement préférés sont les polyéthers poly(oxyde d'alkylène) mixtes monofonctionnels qui ont 40 à 100 % en moles d'unités d'oxyde d'éthylène et 0 à 60 % en moles d'unités d'oxyde de propylène. Des molécules starter appropriées pour de tels agents hydrophilisants non ioniques sont, en particulier, les monoalcools saturés tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, le sec-butanol, les isomères pentanoïque, hexanoïque, les octanols et nonanols, le n-décanol, le n-dodécanol, le n-tétradécanol, le n-hexadécanol, le n-octadécanol, le cyclohexanol, les isomères méthylcyclohexanols ou hydroxyméthylcyclohexane, le 3-éthyl-3-hydroxyméthylloxétane ou l'alcool tétrahydrofurfurylique, les éthers monoalkyliques du diéthylèneglycol, tels que l'éther monobutylique du diéthylèneglycol, les alcools insaturés tel que l'alcool allylique, l'alcool

1,1-diméthylallylique ou l'alcool oléique, les alcools aromatiques tels que le phénol, les crésols isomères ou les méthoxyphénols, les alcools araliphatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool anisé ou l'alcool cinnamylique, les monoamines secondaires telles que la diméthylamine, la diéthylamine, la dipropylamine, la diisopropylamine, la dibutylamine, la bis-(2-éthylhexyl)amine, la N-méthyl et la N-éthylcyclohexylamine ou la dicyclohexylamine et les amines secondaires hétérocycliques telles que la morpholine, la pyrrolidine, la pipéridine ou le 1H-pyrazole. Les molécules starter préférées sont les monoalcools saturés du type mentionné ci-dessus, l'éther monobutylique du diéthylène glycol ou le n-butanol.

[0082] Les oxydes d'alkylène convenant à la réaction d'alcoxylation sont notamment l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, qui peuvent être utilisés dans n'importe quel ordre ou en mélange dans la réaction d'alcoxylation.

[0083] Le composant B) est de préférence choisi parmi les amines et/ou diamines primaires ou secondaires. Il comprend notamment les diamines.

[0084] En particulier, des amines peuvent être utilisées comme composant B) qui n'ont pas de groupes ioniques ou ionogènes tels que des groupes anioniquement hydrophilisants (ci-après composant B1)), et des amines peuvent être utilisées qui ont des groupes ioniques ou ionogènes comme en particulier des groupes anioniquement hydrophilisants (ci-après composant B2)). Dans l'étape B) de la réaction du prépolymère, un mélange du composant B1) et du composant B2) est de préférence mis à réagir.

[0085] Par exemple, des diamines ou polyamines organiques telles que 1,2-éthylènediamine, 1,2- et 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, isophoronediamine, mélange d'isomères de 2, 2,4- et la 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, la diéthylènetriamine, le 4,4-diaminodicyclohexylméthane, l'hydrate d'hydrazine et/ou la diméthyléthylènediamine peuvent être utilisés.

[0086] De plus, comme composant B1), il est également possible d'utiliser des composés qui, en plus d'un groupe amino primaire, ont également des groupes amino secondaires ou, en plus d'un groupe amino (primaire ou secondaire), ont également des groupes OH. Des exemples de ceux-ci sont les amines primaires/secondaires telles que la diéthanolamine, le 3-amino-1-méthylaminopropane, le 3-amino-1-éthylaminopropane, le 3-amino-1-cyclohexylaminopropane, le 3-amino-1-méthylaminobutane, les alcanolamines telles que la N-aminoéthyléthanolamine, éthanolamine, 3-aminopropanol, néopentanolamine.

[0087] En outre, des composés amine monofonctionnels réactifs avec les isocyanates peuvent également être utilisés comme composant B1), tels que la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, l'octylamine, la laurylamine, la stéarylamine, l'isononyloxypropylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la dipro-

pylamine, la dibutylamine, la N-méthylaminopropylamine, la diéthylméthyl aminopropylamine, morpholine, pipéridine ou leurs dérivés substitués appropriés, amide amines d'amines diprimaires et acides monocarboxyliques, monokétime d'amines diprimaires, amines primaires/tertiaires telles que la N,N-diméthylaminopropylamine.

- [0088] On utilise de préférence comme composant B1) la 1,2-éthylènediamine, le bis(4-aminocyclohexyl)méthane, le 1,4-diaminobutane, l'isophoronediamine, l'éthanolamine, la diéthanolamine et la diéthylènetriamine.
- [0089] De manière particulièrement préférée, le composant B) comprend au moins un composant B2). Des composés d'hydrophilisation anionique appropriés en tant que composant B2) contiennent de préférence un groupe acide sulfonique ou sulfonate, de manière particulièrement préférée un groupe sulfonate de sodium. Des composés d'hydrophilisation anionique appropriés en tant que composant B2) sont, en particulier, les sels de métaux alcalins d'acides mono- et diaminosulfoniques. Des exemples de tels agents hydrophilisants anioniques sont les sels d'acide 2-(2-aminoéthylamino)éthanesulfonique, d'acide éthylènediaminepropyl ou butylsulfonique, d'acide 1,2- ou 1,3-propylènediamine- β -éthylsulfonique ou de taurine. Par ailleurs, le sel d'acide cyclohexylaminopropanesulfonique (CAPS) de WO-A 01/88006 peut être utilisé comme agent hydrophilisant anionique.
- [0090] Les agents d'hydrophilisation anioniques B2) particulièrement préférés sont ceux qui contiennent des groupes sulfonate comme groupes ioniques et deux groupes amino, tels que les sels d'acide 2-(2-aminoéthylamino)éthylsulfonique et d'acide 1,3-propylènediamine- β -éthylsulfonique.
- [0091] Les polyuréthanes utilisés selon l'invention contiennent de manière particulièrement préférée au moins un groupe sulfonate.
- [0092] Facultativement, le groupe anionique dans le composant B2) peut également être un groupe carboxylate ou acide carboxylique. Le composant B2) est alors de préférence choisi parmi les acides diaminocarboxyliques. Cependant, ce mode de réalisation est moins préféré car les composants à base d'acide carboxylique B2) doivent être utilisés à des concentrations plus élevées. Des mélanges d'agents hydrophiles anioniques B2) et d'agents hydrophiles non ioniques A4) peuvent également être utilisés pour le traitement hydrophile.
- [0093] Dans un mode de réalisation préféré pour la préparation des dispersions de polyuréthane spéciales, les composants A1) à A4) et B1) à B2) sont utilisés dans les quantités suivantes, les quantités individuelles s'additionnant toujours jusqu'à 100 % en poids :
- [0094] 5 à 40 % en poids de composant A1),
- [0095] 55 à 90 % en poids A2),
- [0096] 0,5 à 20 % en poids de la somme des composants A3) et/ou B1),

- [0097] 0,1 à 25 % en poids de la somme des composants A4) et/ou B2), avec une préférence particulière pour 0,1 à 5 % en poids, par rapport aux quantités totales des composants A1) à A4) et B1) à B2) être utilisé sur des hydrophilisants anioniques ou potentiellement anioniques B2).
- [0098] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré pour la production des dispersions de polyuréthane spéciales, les composants A1) à A4) et B1) à B2) sont utilisés dans les quantités suivantes, les quantités individuelles s'additionnant toujours jusqu'à 100 % en poids :
- [0099] 5 à 35 % en poids de composant A1),
- [0100] 60 à 90 % en poids A2),
- [0101] 0,5 à 15 % en poids de la somme des composants A3) et/ou B1),
- [0102] 0,1 à 15 % en poids de la somme des composants composant A4) et/ou B2), de manière particulièrement préférée 0,2 à 4 % en poids, par rapport aux quantités totales des composants A1) à A4) et B1) à B2).
- [0103] Dans un mode de réalisation tout particulièrement préféré pour la préparation des dispersions de polyuréthane spéciales, les composants A1) à A4) et B1) à B2) sont utilisés dans les quantités suivantes, les quantités individuelles s'additionnant toujours jusqu'à 100 % en poids :
- [0104] 10 à 30 % en poids de composant A1),
- [0105] 65 à 85 % en poids A2),
- [0106] 0,5 à 14 % en poids de la somme des composants A3) et/ou B1),
- [0107] 0,1 à 13,5 % en poids d'agents hydrophilisants anioniques ou potentiellement anioniques B2).
- [0108] Selon l'invention, on préfère tout particulièrement utiliser des polyuréthanes portant le nom INCI Polyurethane-93 et/ou Polyurethane-99.
- [0109] La préparation des dispersions de polyuréthane peut être réalisée en une ou plusieurs étape(s) en phase homogène ou, dans le cas d'une réaction en plusieurs étapes, partiellement en phase dispersée. Après que la polyaddition de A1) à A4) a été réalisée totalement ou partiellement, une étape de dispersion, d'émulsification ou de dissolution est de préférence réalisée. Ceci est suivi, le cas échéant, d'une autre polyaddition ou modification dans la phase dispersée.
- [0110] Toutes les méthodes connues de l'art antérieur, telles qu'un procédé de mélange de prépolymères, un procédé à l'acétone ou un procédé de dispersion à l'état fondu peuvent être utilisés. Le procédé à l'acétone est utilisé de préférence.
- [0111] Pour la préparation par le procédé à l'acétone, les composants A2) à A4) et le composant polyisocyanate A1) pour la préparation d'un prépolymère polyuréthane à fonction isocyanate sont généralement introduits en totalité ou en partie et éventuellement dilués avec un solvant miscible à l'eau mais inerte aux groupes isocyanates

et à des températures dans la plage chauffée de 50 à 120°C. Les catalyseurs connus dans la chimie des polyuréthanes peuvent être utilisés pour accélérer la réaction d'addition d'isocyanate.

[0112] Les solvants appropriés sont les solvants aliphatiques usuels à fonction céto, tels que l'acétone et la 2-butanone, qui peuvent être ajoutés non seulement au début de la préparation, mais également plus tard, le cas échéant, par parties. L'acétone et la 2-butanone sont préférées, et l'acétone est particulièrement préférée. L'addition d'autres solvants sans groupes réactifs avec les isocyanates est également possible, mais non préférée.

[0113] Les composants de A1) à A4) éventuellement non ajoutés en début de réaction sont alors dosés.

[0114] Dans la production du prépolymère de polyuréthane de A1) à A4), le rapport molaire des groupes isocyanate aux groupes réactifs avec les isocyanates est généralement de 1,05 à 3,5, de préférence de 1,1 à 3,0, de manière particulièrement préférée de 1,1 à 2,5.

[0115] La conversion des composants A1) à A4) en prépolymère a lieu partiellement ou complètement, mais de préférence complètement. De cette manière, des prépolymères de polyuréthane contenant des groupes isocyanates libres sont obtenus en masse ou en solution. Dans l'étape de neutralisation pour la transformation partielle ou complète de groupes potentiellement anioniques en groupes anioniques, des bases peuvent être utilisées, telles que des amines tertiaires, par exemple des trialkylamines, ayant 1 à 12, de préférence 1 à 6, atomes de carbone, de manière particulièrement préférée 2 à 3 atomes de carbone dans chaque radical alkyle.

[0116] L'utilisation d'amines organiques n'est pas préférée.

[0117] Des bases inorganiques, telles qu'une solution aqueuse d'ammoniaque ou de l'hydroxyde de sodium ou de potassium, sont de préférence utilisées comme agents neutralisants.

[0118] L'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium sont préférés,

[0119] La quantité de bases est de 50 à 125 % molaire, de préférence entre 70 et 100 % molaire de la quantité de groupements acides à neutraliser. La neutralisation peut également avoir lieu en même temps que la dispersion, en ce que l'eau de dispersion contient déjà l'agent neutralisant.

[0120] Ensuite, dans une autre étape du procédé, si elle n'est pas déjà effectuée ou n'est que partiellement effectuée, le prépolymère obtenu est dissous à l'aide de cétones aliphatiques telles que l'acétone ou la 2-butanone.

[0121] La conversion des composants A1) à A4) en prépolymère a lieu partiellement ou complètement, mais de préférence complètement. De cette manière, des prépolymères de polyuréthane contenant des groupes isocyanates libres sont obtenus en masse ou en

solution.

- [0122] Lors de l'allongement de chaîne dans l'étape B), des composants à fonction NH₂ et/ou NH sont mis à réagir avec les groupes isocyanate restants du pré-polymère. L'extension/terminaison de chaîne est de préférence effectuée avant la dispersion dans l'eau.
- [0123] Les composants B) appropriés pour l'allongement de chaîne sont en particulier les di- ou polyamines organiques B1) telles que l'éthylènediamine, le 1,2- et le 1,3-diaminopropane, le 1,4-diaminobutane, le 1,6-diaminohexane, l'isophoronediamine, le mélange d'isomères de 2,2,4- et 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine, 2-méthylpentaméthylènediamine, diéthylènetriamine, diaminodicyclohexylméthane et/ou diméthyléthylènediamine.
- [0124] De plus, il est également possible d'utiliser des composés B1) qui, en plus d'un groupe amino primaire, ont également des groupes amino secondaires ou, en plus d'un groupe amino (primaire ou secondaire), ont également des groupes OH. Des exemples de ceux-ci sont les amines primaires/secondaires telles que la diéthanolamine, le 3-amino-1-méthylaminopropane, le 3-amino-1-éthylaminopropane, le 3-amino-1-cyclohexylaminopropane, le 3-amino-1-méthylaminobutane, les alcoolamines telles que la N-aminoéthyléthanolamine, l'éthanolamine, le 3-aminopropanol, la néopentanolamine peuvent être utilisés pour l'extension ou la terminaison de chaîne.
- [0125] On peut citer les amines B1) avec un groupe réactif avec les isocyanates telles que la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la butylamine, l'octylamine, la laurylamine, la stéarylamine, l'isononyloxypropylamine, la diméthylamine, la diéthylamine, la dipropylamine, la dibutylamine, la N-méthylaminopropylamine, la diéthyl(méthyl)aminopropylamine, la morpholine, la pipéridine, ou leurs dérivés substitués appropriés, les amines amides d'amines diprimaires et d'acides monocarboxyliques, le monokétime d'amines diprimaires, les amines primaires/tertiaires, telles que la N,N-diméthylaminopropylamine.
- [0126] Si des agents hydrophilisants anioniques répondant à la définition B2) avec des groupes NH₂ ou NH sont utilisés pour l'allongement de chaîne, l'allongement de chaîne des prépolymères a lieu de préférence avant la dispersion.
- [0127] Le degré d'allongement de chaîne, c'est-à-dire le rapport équivalent des groupes NCO-réactifs des composés utilisés pour l'allongement et la terminaison de chaîne aux groupes NCO libres du prépolymère, est généralement compris entre 40 et 150 %, de préférence entre 50 et 110 %, de manière particulièrement préférée entre 60 et 100 %.
- [0128] Les composants aminiques B1) et B2) peuvent éventuellement être utilisés dans le procédé selon l'invention sous forme diluée dans l'eau ou dans un solvant individuellement ou en mélanges, tout ordre d'addition étant en principe possible.

- [0129] Si de l'eau ou des solvants organiques sont également utilisés comme diluants, la teneur en diluant dans le composant d'allongement de chaîne utilisé en B) est de préférence de 40 à 95 % en poids.
- [0130] La dispersion a lieu de préférence après l'allongement de chaîne. A cet effet, le polymère polyuréthane solubilisé et à chaîne allongée est éventuellement ajouté à l'eau de dispersion sous fort cisaillement, par exemple une forte agitation, ou, à l'inverse, l'eau de dispersion est agitée pour donner les solutions de polymère polyuréthane à chaîne allongée. L'eau est de préférence ajoutée au polymère polyuréthane à allongement de chaîne dissous.
- [0131] Le solvant encore présent dans les dispersions après l'étape de dispersion est ensuite généralement éliminé par distillation. Une élimination déjà pendant la dispersion est également possible. La teneur résiduelle en solvants organiques dans les dispersions de polyuréthane ainsi produites est typiquement inférieure à 10 % en poids, de préférence inférieure à 3 % en poids, par rapport à l'ensemble de la dispersion.
- [0132] Le pH des dispersions aqueuses de polyuréthane utilisées selon l'invention est typiquement inférieur à 8,0, de préférence inférieur à 7,5 et est particulièrement préférentiellement compris entre 5,5 et 7,5.
- [0133] De préférence, on utilise une dispersion aqueuse de polyuréthane, à 30% en matière active, ledit polyuréthane ayant pour nom INCI « polyurethane-93 ». Ce polyuréthane est un polymère complexe formé par réaction d'acide succinique, de 1,4-butanediol, de néopentyl glycol et de diisocyanate d'isophorone pour former un prépolymère. Le prépolymère réagit ensuite avec du sodium N-(2-aminoethyl)-2-aminoethanesulfonate et de l'isophoronediamine. Ce polyuréthane biosourcé contient plus de 50% de carbone issu de la biomasse végétale. Il est commercialisé par Covestro sous le nom de Baycusan® ECO E 1000 (INCI : Polyuréthane-93).
- [0134] Le polyuréthane est de préférence présent en une quantité en matière active comprise entre 0,1% et 5% en poids, de préférence entre 0,2% et 3% en poids, de préférence 0,5% et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Charge

- [0135] La composition selon l'invention comprend également au moins une charge choisie parmi les particules de cellulose, les silices hydrophobes et leurs mélanges.
- [0136] *Particules de cellulose*
- [0137] Les particules de cellulose utilisables selon l'invention sont de préférence sphériques (billes de cellulose).
- [0138] Par particules sphériques au sens de la présente invention, on entend des particules pleines ou poreuses ayant un paramètre de circularité d'au moins 0,95. Le paramètre de circularité est défini comme le rapport de la circonférence d'un disque ayant la même aire que la particule au périmètre de la particule. Une valeur de 1 caractérise des

particules parfaitement sphériques.

[0139] Elles présentent de préférence une taille moyenne inférieure à 40 μm , de préférence allant de 1 à 20 μm , encore préférentiellement de 2 à 10 μm .

[0140] Parmi les particules de cellulose utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier celles vendues par la société Daito sous la marque CELLULOBEADS® telles que CELLULOBEADS USF® (D[50] = 4 μm), CELLULOBEADS D-5® (D[50] < 10 μm), CELLULOBEADS D-10® (D[50] < 15 μm), CELLULOBEADS D-30® (D[50] < 30 μm).

[0141] De préférence, les particules de cellulose sont présentes dans une teneur allant de 0,5% à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0142] *Particules d'aérogel de silice hydrophobe*

[0143] La silice hydrophobe est de préférence présente sous forme de particules d'aérogel de silice hydrophobe.

[0144] Les aérogels sont des matériaux poreux ultra légers, dont les premiers ont été réalisés par Kristler en 1932.

[0145] Ils sont généralement synthétisés par un procédé sol-gel en milieu liquide puis séchés par extraction d'un fluide supercritique. Le fluide supercritique le plus communément utilisé est le CO₂ supercritique. Ce type de séchage permet d'éviter la contraction des pores et du matériau. D'autres types de séchage permettent également d'obtenir des matériaux poreux à partir de gel, à savoir par exemple (i) le séchage par cryodesiccation, consistant à solidifier à faible température le gel puis à sublimer le solvant et (ii) le séchage par évaporation. Les matériaux ainsi obtenus sont appelés respectivement cryogels et xérogels. Le procédé sol-gel et les différents séchages sont décrits en détail dans Brinker C.J., and Scherer G.W., Sol-Gel Science: New York: Académie Press, 1990.

[0146] Par "silice hydrophobe", on entend toute silice dont la surface est traitée par des agents de silylation, par exemple par des silanes halogénés tels que des alkylchlorosilanes; des siloxanes en particulier des diméthylsiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane; ou des silazanes, de manière à fonctionnaliser les groupements OH par des groupements silyles Si-R_n, par exemple des groupements triméthylsilyles.

[0147] De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g et mieux de 600 à 800 m²/g.

[0148] De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g de particules, de

préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.

- [0149] De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une taille, exprimée en diamètre moyen ($D[0,5]$), inférieure à 1500 μm et de préférence allant de 1 à 30 μm , de préférence de 5 à 25 μm , mieux de 5 à 20 μm et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm .
- [0150] De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une densité tassée ρ allant de 0,04 g/cm^3 à 0,10 g/cm^3 , de préférence de 0,05 g/cm^3 à 0,08 g/cm^3 .
- [0151] De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe susceptibles d'être utilisées dans la présente invention présentent avantageusement une surface spécifique par unité de volume (SV) allant de 5 à 60 m^2/cm^3 , de préférence de 10 à 50 m^2/cm^3 et mieux de 15 à 40 m^2/cm^3 .
- [0152] Selon un mode de réalisation préféré, les particules d'aérogel de silice hydrophobe selon l'invention présentent une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 500 à 1500 m^2/g , de préférence de 600 à 1200 m^2/g et mieux de 600 à 800 m^2/g , et une taille exprimée en diamètre moyen ($D[0,5]$) allant de 1 à 30 μm et/ou une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g de particules, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.
- [0153] Selon un autre mode de réalisation préféré, les particules d'aérogel de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 600 à 800 m^2/g et une taille exprimée en diamètre moyen en volume ($D[0,5]$) allant de 5 à 20 μm , mieux de 5 à 15 μm .
- [0154] La surface spécifique par unité de masse peut être déterminée par la méthode d'absorption d'azote appelée méthode BET (BRUNAUER - EMMET - TELLER) décrite dans « The journal of the American Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale des particules considérées.
- [0155] La capacité d'absorption mesurée au WET POINT, et notée W_p , correspond à la quantité d'huile qu'il faut additionner à 100 g de particules pour obtenir une pâte homogène. Elle est mesurée selon la méthode dite de Wet Point ou méthode de détermination de prise d'huile de poudre selon le principe décrit dans la norme NF T 30-022. Elle correspond à la quantité d'huile adsorbée sur la surface disponible de la poudre et/ou absorbée par la poudre par mesure du Wet Point, décrite ci-dessous :
- [0156] On place une quantité $m = 2$ g de poudre sur une plaque de verre puis on ajoute goutte à goutte l'huile (isononyl isononanoate). Après addition de 4 à 5 gouttes d'huile dans la poudre, on mélange à l'aide d'une spatule et on continue d'ajouter de l'huile jusqu'à la formation de conglomerats d'huile et de poudre. A partir de ce moment, on

ajoute l'huile à raison d'une goutte à la fois et on triture ensuite le mélange avec la spatule. On cesse l'addition d'huile lorsque l'on obtient une pâte ferme et lisse. Cette pâte doit se laisser étendre sur la plaque de verre sans craquelures ni formation de grumeaux. On note alors le volume V_s (exprimé en ml) d'huile utilisé.

- [0157] La prise d'huile (capacité d'absorption d'huile) correspond au rapport V_s / m .
- [0158] Les tailles des particules d'aérogel selon l'invention peuvent être mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles" Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.
- [0159] Dans le cadre de la présente invention, la densité tassée peut être appréciée selon le protocole suivant, dit protocole de la densité tassée : 40 g de poudre sont versés dans une éprouvette graduée puis l'éprouvette est placée sur un appareil STAV 2003 de chez STAMPF VOLUMETER. L'éprouvette est ensuite soumise à une série de 2500 tassements (cette opération est recommencée jusqu'à ce que la différence de volume entre 2 essais consécutifs soit inférieure à 2%); puis le volume final V_f de poudre tassée est mesuré directement sur l'éprouvette. La densité tassée est déterminée par le rapport masse (m) A/f , en l'occurrence $40/V_f$ (V_f étant exprimé en cm^3 et m en g).
- [0160] La surface spécifique par unité de volume est donnée par la relation : $SV = SM \times p$, où p est la densité tassée exprimée en g/cm^3 et SM est la surface spécifique par unité de masse exprimée en m^2/g , telles que définies plus haut.
- [0161] Les particules d'aérogel de silice hydrophobe utilisées selon la présente invention sont de préférence des particules d'aérogel de silice silylée (nom INCI silica silylate).
- [0162] La préparation de particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiées en surface par silylation est décrite plus avant dans le document US 7,470,725.
- [0163] On utilisera en particulier des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyles.
- [0164] A titre de d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2260 (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne d'environ 1000 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m^2/g .
- [0165] On peut également citer les aérogels commercialisés par la société Cabot sous les références AEROGEL TLD 201, AEROGEL OGD 201 et AEROGEL TLD 203, ENOVA AEROGEL MT 1100, ENOVA AEROGEL MT 1200.
- [0166] On utilisera plus particulièrement l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-

2270 (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne allant de 5 à 15 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

[0167] On peut bien évidemment utiliser un mélange de particules d'aérogel de silice hydrophobe.

[0168] Les compositions selon l'invention peuvent comprendre la silice hydrophobe, de préférence des particules d'aérogel de silice hydrophobe, en une quantité comprise entre 0,01 et 5% en poids, de préférence entre 0,1 et 3% en poids, préférentiellement entre 0,2 et 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase huileuse

[0169] Les compositions conformes à l'invention comprennent une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse.

[0170] Au sens de l'invention on entend par « phase huileuse », une phase comprenant au moins une huile et l'ensemble des ingrédients liposolubles et lipophiles et des corps gras utilisés pour la formulation des compositions de l'invention.

[0171] On entend par huile, tout corps gras sous forme liquide à température ambiante (20 - 25°C) et à pression atmosphérique (760 mm Hg). Une huile convenant à l'invention peut être volatile ou non volatile.

[0172] Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

[0173] On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone.

[0174] On entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.

[0175] La composition peut comprendre au moins une huile. L'huile peut être choisie parmi des huiles hydrocarbonées, des huiles de silicone, des huiles fluorées et leurs mélanges. Une huile hydrocarbonée convenant à l'invention peut être une huile hydrocarbonée animale, une huile hydrocarbonée végétale, ou une huile hydrocarbonée synthétique.

[0176] Une huile hydrocarbonée convenant à l'invention peut en outre éventuellement comprendre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, par exemple, sous la forme de groupes hydroxyle, amine, amide, ester, éther ou acide, et en particulier sous la forme de groupes hydroxyle, ester, éther ou acide.

[0177] L'huile peut être volatile ou non volatile.

[0178] Par "huile volatile", on entend au sens de l'invention une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Les huiles volatiles de l'invention sont des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10⁻³ à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3

Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

- [0179] Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).
- [0180] *Huiles hydrocarbonées*
- [0181] Comme huiles hydrocarbonées non volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer :
- [0182] (i) les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters de glycérides qui sont en général des triesters 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 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, l'huile d'amande et notamment l'huile 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 ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- [0183] (ii) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- [0184] (iii) les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane et leurs mélanges (huiles minérales);
- [0185] (iv) les esters de synthèse comme les huiles de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R + R' soit > 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcools en C12-C15 comme le produit vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » ou « Witconol TN » par la société WITCO ou « TEGOSOFT TN » par la société EVONIK GOLDSCHMIDT, le benzoate de 2-éthylphényle comme le produit commercial vendu sous le nom « X-TEND 226 » par la société ISP, le lanolate d'isopropyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oléyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le sébacate de diisopropyle comme le produit vendu sous la dénomination de « Dub Dis » par la société Stearinerie Dubois, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de

propylène glycol ; les esters hydroxyyles comme le lactate d'isostéaryle, le malate de diisostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ; les citrates ou tartrates comme les tartrates de di-alkyle linéaire en C12-C13 tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETI par la Société ENICHEM AUGUSTA INDUSTRIALE ainsi que les tartrates de di-alkyle linéaire en C14-C15 tels que ceux vendus sous le nom COSMACOL ETL par la même société ; les acétates ;

- [0186] (y) les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
- [0187] (vi) les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ;
- [0188] (vii) les carbonates comme le dicaprylyl carbonate comme le produit vendu sous la dénomination « Cetiol CC » par la société Cognis ;
- [0189] (viii) les amides grasses comme l'isopropyl N-lauroyl sarcosinate comme le produit vendu sous le nom commercial Eldew SL 205 de chez Ajinomoto et leurs mélanges.
- [0190] De préférence, la phase huileuse comprend au moins une huile minérale non volatile et au moins une huile hydrocarbonée d'origine végétale non volatile.
- [0191] De préférence, l'huile hydrocarbonée d'origine végétale non volatile est choisie parmi les triesters de glycérides, en particulier les triesters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras ont des longueurs de chaînes, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, allant de 4 à 24 atomes de carbone.
- [0192] Plus préférentiellement, l'huile hydrocarbonée d'origine végétale non volatile est choisie parmi 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, l'huile d'amande et notamment l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noix de pécan, 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 ; et les triglycérides des acides caprylique/caprique.
- [0193] Comme huiles hydrocarbonées volatiles utilisables selon l'invention, on peut notamment citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C8-C16 comme les isoalcanes en C8-C16 d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, les esters ramifiés en C8-C16, le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges.
- [0194] On peut citer aussi les alcanes décrits dans les demandes de brevets de la société

Cognis WO2007/068371 ou WO2008/155059 (mélanges d'alcane distincts et différent d'au moins un carbone). Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme. On peut citer les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande W02008/155059 de la Société Cognis.

[0195] On peut également citer 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.

[0196] D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Soit par la société SNELL, peuvent aussi être utilisées.

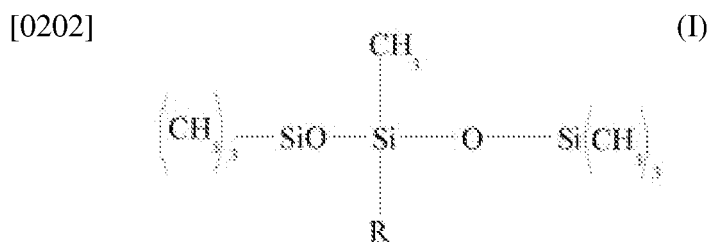
[0197] Selon un mode de réalisation, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

[0198] *Huiles siliconées*

[0199] Les huiles siliconées non volatiles peuvent être choisies notamment parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates .

[0200] Comme huiles volatiles siliconées, on peut citer par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité de 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment 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 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.

[0201] On peut également citer les huiles linéaires alkyltrisiloxanes volatiles de formule générale (I) :



- [0203] où R représente un groupe alkyle comprenant de 2 à 4 atomes de carbone et dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un atome de fluor ou de chlore.
- [0204] Parmi les huiles de formule générale (I), on peut citer : le 3-butyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, le 3-propyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, et le 3-éthyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, correspondant aux huiles de formule (I) pour lesquelles R est respectivement un groupe butyle, un groupe propyle ou un groupe éthyle.
- [0205] De préférence, la phase huileuse comprend au moins une huile siliconée, de préférence une PDMS non volatile.
- [0206] *Huiles fluorées*
- [0207] On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées, telles que le nonafluorométhoxybutane le nonafluorométhoxybutane, le décafluoropentane, le tétradécafluorohexane, le dodécafluoropentane et leurs mélanges.
- [0208] La phase huileuse peut également comprendre d'autres corps gras. Un autre corps gras (ou composé lipophile) pouvant être présent dans la phase huileuse peut être choisi parmi :
- [0209] - les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ;
- [0210] - les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène et les cires de Fischer-Tropsch ;
- [0211] - les composés pâteux, détaillés ci-dessous, comme les beurres d'origine végétale ;
- [0212] - les alcools gras solides à température ambiante à chaîne carbonée linéaire ayant de 12 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique ou l'alcool cétylstéarique ;
- [0213] - et leurs mélanges.
- [0214] Plus préférentiellement, la phase huileuse comprend au moins un composé lipophile choisi parmi les alcools gras solides à température ambiante à chaîne carbonée linéaire ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les huiles siliconées, les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, les cires, les composés pâteux, notamment définis ci-dessous, et leurs mélanges.
- [0215] Encore plus préférentiellement, la phase huileuse comprend un mélange d'un alcool gras solide à température ambiante à chaîne carbonée linéaire ayant de 12 à 26 atomes de carbone, un acide gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone et un composé pâteux (notamment défini ci-dessous).
- [0216] Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention peut comprendre au moins composé pâteux (ou corps gras pâteux) à 23°C, hydrocarboné ou siliconé.
- [0217] Par "corps gras 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.

- [0218] En d'autres termes, la température de fusion commençante du composé pâteux peut être inférieure à 23°C. La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C peut représenter 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids.
- [0219] Le point de fusion d'un corps gras solide peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « DSC Q100 » par la société TA Instruments avec le logiciel « TA Universal Analysis », selon le protocole défini auparavant.
- [0220] La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est plus particulièrement égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.
- [0221] L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.
- [0222] L'enthalpie de fusion du composé pâteux est notamment égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.
- [0223] L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.
- [0224] Le (les) composé(s) pâteux peut (peuvent) en particulier être choisi(s) parmi les composés pâteux synthétiques et les corps gras d'origine végétale. Le ou les composé(s) pâteux peuvent être hydrocarbonés ou siliconés.
- [0225] Le ou les composés pâteux peuvent être en particulier choisis parmi :
- [0226] – la lanoline et ses dérivés, tels que l'alcool de lanoline, les lanolines oxyéthylénées, la lanoline acétylée, les esters de lanoline tels que le lanolate d'isopropyle, les lanolines oxypropylénées ;
- la vaseline (également appelée petrolatum),
- les éthers de polyol choisis parmi les éthers de pentaérythritol et de polyalkylène glycol en C2-C4, les éthers d'alcool gras et de sucre, et leurs mélanges. Par exemple, on peut citer l'éther pentaérythritol et de polyéthylène glycol comportant 5 motifs oxyéthylénés (5 OE) (nom CTFA : PEG-5 Pentaerythrityl Ether), l'éther de pentaérythritol et de polypropylène glycol

comportant 5 motifs oxypropylénés (5 OP) (nom CTFA : PPG-5 Pentaerythrityl Ether), et leurs mélanges et plus spécialement le mélange PEG-5 Pentaerythrityl Ether, PPG-5 Pentaerythrityl Ether et huile de soja, commercialisé sous la dénomination « Lanolide » par la société VEVY, mélange où les constituants se trouvent dans un rapport en poids 46/46/8 : 46 % de PEG-5 Pentaerythrityl Ether, 46 % de PPG-5 Pentaerythrityl Ether et 8 % d'huile de soja,

- les esters d'un oligomère de glycérol, notamment les esters de diglycérol, avec des monoacides carboxyliques, éventuellement hydroxylés, linéaires ou ramifiés, saturés ou non, de préférence saturés, en C6-C20, et/ou diacides carboxyliques, linéaires ou ramifiés, saturés ou non, de préférence saturés, en C6-C10, en particulier les condensats d'acide adipique et de diglycérol, pour lesquels une partie des groupes hydroxyles des glycérols ont réagi avec un mélange d'acides gras tels que l'acide stéarique, l'acide caprique, l'acide stéarique, l'acide isostéarique et l'acide 12-hydroxystéarique, comme par exemple le bis-diglyceryl polyacyladipate-2 commercialisé sous la référence SOFTISAN® 649 par la société Sasol,
- les homopolymères de vinyl ester ayant des groupements alkyles en C8-C30, tels que le polyvinyl laurate (notamment vendu sous la référence Mexomère PP par la société Chimex),
- le propionate d'arachidyle commercialisé sous la marque Waxenol 801 par ALZO,
- les esters de phytostérol,
- les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés, en particulier les triglycérides d'acides gras, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, éventuellement mono ou poly hydroxylés, en C6-C30, plus particulièrement C8-C18, éventuellement hydrogénés (totalement ou partiellement) ; avec par exemple le Softisan 100® commercialisé par la société Sasol,
- les esters de pentaérythritol,
- les esters aliphatiques résultant de l'estérification d'un ester d'acide hydroxycarboxylique aliphatique avec un acide carboxylique aliphatique. Plus particulièrement, l'acide carboxylique aliphatique est en C₄-C₃₀, de préférence en C₈ - C₃₀. Il est de préférence choisi parmi les acides hexanoïque heptanoïque, octanoïque, 2-ethylhexanoïque, nonanoïque, decanoïque, undecanoïque, dodecanoïque, tridecanoïque, tetradecanoïque, pentadecanoïque, hexadecanoïque, hexyldecanoïque, heptadecanoïque, octadecanoïque, isostearique, nonadecanoïque, eicosanoïque, isoarachidique, octyldodecanoïque, heneicosanoïque et docosanoïque, et leurs mélanges. L'acide carboxylique aliphatique est de

- préférence ramifié. L'ester d'acide hydroxycarboxylique est de manière avantageuse dérivé d'un acide carboxylique hydroxylé en C2-C40, de préférence en C10 - C34, et encore plus préférentiellement en C12 - C28; le nombre de groupes hydroxylés étant compris entre 1 et 20, plus particulièrement entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 6,
- les esters de dimère diol et dimère diacide, le cas échéant, estérifiés sur leur(s) fonction(s) alcool(s) ou acide(s) libre(s) par des radicaux acides ou alcools, notamment les esters dimères dilinoléates; de tels esters peuvent être notamment choisis parmi les esters de nomenclature INCI suivante : le bis-béhényl/isostéaryl/phylostéaryl dimer dilinoléyle dimer dilinoléate (Plandool G), le phytostéaryl / isostéaryl / cétyl / stéaryl / béhényl dimer dilinoléate (Plandool H ou Plandool S) et leurs mélanges,
 - les esters hydrogénés de rosine (Lusplan DD-DHR or DD-DHR from Nippon Fine Chemical),
 - les beurres d'origine végétale comme le beurre de mangue, tel que celui commercialisé sous la référence Lipex 203 par la société AARHUS-KARLSHAMN, le beurre de karité, en particulier celui dont le nom INCI est Butyrospermum Parkii Butter, tel que celui commercialisé sous la référence Sheasoft® par la société AARHUSKARLSHAMN, le beurre de cupuacu (Rain forest RF3410 de la société Beraca Sabara), le beurre de murumuru (RAIN FOREST RF3710 de la société Beraca Sabara), le beurre de cacao, le beurre de babassu tel que celui commercialisé sous la dénomination Cropure Babassu SS-(LK) par Croda, ainsi que la cire d'orange comme, par exemple, celle qui est commercialisée sous la référence Orange Peel Wax par la société Koster Keunen,
 - les huiles végétales totalement ou partiellement hydrogénées, comme par exemple l'huile de soja hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de colza hydrogénée, les mélanges d'huiles végétales hydrogénées tels que le mélange d'huile végétale hydrogénée de soja, coprah, palme et colza, par exemple le mélange commercialisé sous la référence Akogel® par la société AARHUSKARLSHAMN (nom INCI Hydrogenated Vegetable Oil), l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®, l'huile d'olive partiellement hydrogénée comme, par exemple, le composé commercialisé sous la référence Beurrolive par la société Soliance,
 - les esters d'huile de ricin hydrogénée, comme l'huile de ricin hydrogénée dimère dilinoléate par exemple le RISOCAST-DA-L vendu par KOKYU ALCOHOL KOGYO, l'isostéarate d'huile de ricin hydrogénée par exemple le

SALACOS HCIS (V-L) vendu par NISSHIN OIL,

– et leurs mélanges.

- [0227] Selon un mode de réalisation, la composition comprend de 0,1 à 5% en poids, de préférence de 0,2 à 3%, et encore mieux de 0,3 à 1,5% en poids de corps gras pâteux, par rapport au poids total de la composition.
- [0228] De façon préférentielle, la teneur en phase huileuse est comprise entre 1% et 40% en poids, et préférentiellement de 2 à 35% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0229] Phase aqueuse
- [0230] Les compositions selon l'invention comprennent au moins une phase aqueuse continue.
- [0231] La phase aqueuse contient de l'eau, et éventuellement au moins un solvant organique soluble ou miscible dans l'eau.
- [0232] Une phase aqueuse convenant à l'invention peut comprendre, par exemple, une eau choisie parmi une eau de source naturelle, telle que l'eau de La Roche-Posay, l'eau de Vittel, ou les eaux de Vichy, ou une eau florale.
- [0233] De préférence, la teneur en eau est comprise entre 5% et 80% en poids par rapport au poids total de composition, de préférence entre 6% et 70% en poids.
- [0234] Les solvants solubles ou miscibles dans l'eau convenant à l'invention comprennent les monoalcools à chaîne courte par exemple en C1-C4 comme l'éthanol, l'isopropanol; les diols ou les polyols comme l'éthylène glycol, le 1,2- propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, l'hexylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylène glycol, le 2-éthoxyéthanol, le diéthylène glycol monométhyléther, le triéthylène glycol monométhyléther, le glycérol, le sorbitol, et leurs mélanges.
- [0235] Selon un mode préféré, on pourra utiliser plus particulièrement l'éthanol, le butylène glycol, la glycérine ou l'un de leurs mélanges.
- [0236] De préférence, la teneur en solvant soluble ou miscible dans l'eau est comprise entre 4% et 20% en poids par rapport au poids total de composition, de préférence entre 5% et 15% en poids.
- [0237] Selon une forme particulière de l'invention, la teneur en phase aqueuse est comprise entre 30% et 80% en poids par rapport au poids total de composition, de préférence entre 40% et 70% en poids.
- [0238] Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques, notamment choisis parmi les épaississants, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, des actifs, notamment hydratants, les matières colorantes, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.
- [0239] Comme épaississants, on peut citer les polymères carboxyviniliques tels que les

Carbopols® (Carbomers) et les Pemulen comme les Pemulen TR1® et Pemulen TR2® (acrylate/C10-C30 alkylacrylate crosspolymer) ; les polyacrylamides comme par exemple les copolymères réticulés vendus sous les noms Sepigel 305® (nom C.T.F.A. : polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600 (nom C.T.F.A. : acrylamide / sodium acryloyldimethyltaurate copolymer / isohexadecane / polysorbate 80) par la société Seppic ; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS® » (nom CTFA : ammonium polyacryloyldimethyl taurate) ou le SIMULGEL 800® commercialisé par la société SEPPIC (nom CTFA : sodium polyacryloyldimethyl taurate / polysorbate 80 / sorbitan oleate) ; les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyethyl acrylate comme le SIMULGEL NS® et le SEPINOV EMT 10® commercialisés par la société SEPPIC ; les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyéthylcellulose ; les polysaccharides et notamment les gommages telles que la gomme de xanthane ; les dérivés siliconés hydrosolubles ou hydrodispensibles comme les silicones acryliques, les silicones polyéthers et les silicones cationiques et leurs mélanges.

- [0240] Les épaississants sont de préférence présents en une quantité comprise entre 0,1% et 5% en poids, de préférence entre 0,2% et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0241] Les tensioactifs sont de préférence choisis parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques et amphotères. De préférence, ils sont choisis parmi :
- [0242] a) les tensioactifs non ioniques, en particulier de HLB supérieure ou égale à 8 à 25°C, utilisés seuls ou en mélange. On peut citer notamment :
- [0243] les esters et éthers d'oses tels que le mélange de cétylestéaryl glucoside et d'alcools cétylique et stéarylique comme le Montanov 68 de Seppic;
- [0244] les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) de glycérol ;
- [0245] les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) d'alcools gras (notamment d'alcool en C8-C24, et de préférence en C12-C18) tels que l'éther oxyéthyléné de l'alcool cétéarylique à 30 groupes oxyéthylénés (nom CTFA « Cetareth-30 »), l'éther oxyéthyléné de l'alcool stéarylique à 20 groupes oxyéthylénés (nom CTFA « Stéareth-20 »), l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C12-C15 comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA « C12-15 Pareth-7 ») notamment commercialisé sous la dénomination NEODOL 25-7® par SHELL CHEMICALS ;

- [0246] les esters d'acides gras polyoxyalkylénés (en particulier polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés) éventuellement en association avec un ester d'acide gras et de glycérol comme le mélange PEG-100 Stearate/Glyceryl Stearate commercialisé par exemple par la société Croda sous la dénomination Arlancel 165 ;
- [0247] les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de glycérol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le monostéarate de PEG-200 glycéryle notamment vendu sous la dénomination Simulsol 220 TM® par la société SEPPIC ; le stéarate de PEG-50 et le monostéarate de PEG-40 notamment, commercialisé sous le nom MYRJ 52P® par la société ICI UNIQUEMA ; le stéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT S® vendu par la société Evonik GOLDSCHMIDT, l'oléate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT O® vendu par la société Evonik GOLDSCHMIDT, le cocoate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit VARIONIC LI 13® vendu par la société SHEREX, l'isostéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT L® vendu par la société Evonik GOLDSCHMIDT et le laurate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT I® de la société Evonik GOLDSCHMIDT,
- [0248] les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de sorbitol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le polysorbate 20 notamment vendu sous la dénomination Tween 20® par la société CRODA, le polysorbate 60 notamment vendu sous la dénomination Tween 60® par la société CRODA,
- [0249] la diméthicone copolyol, telle que celle vendue sous la dénomination Q2-5220® par la société DOW CORNING,
- [0250] la diméthicone copolyol benzoate (FINSOLV SLB 101® et 201® de la société FINTEX),
- [0251] les copolymères d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène, également appelés polycondensats OE/OP,
- [0252] et leurs mélanges.
- [0253] b) les tensioactifs anioniques tels que :
- [0254] les sels d'acides gras polyoxyéthylénés notamment ceux dérivant des amines ou les sels alcalins, et leurs mélanges ;
- [0255] les esters phosphoriques et leurs sels tels que le « DEA oleth-10 phosphate » (Crodafos N 10N de la société CRODA) ou le phosphate de monocétyle monopotassique ou cétyl phosphate de potassium (Amphisol K de Givaudan) ;
- [0256] les sulfosuccinates tels que le « Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate » et le «

- Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate » ;
- [0257] les alkyléthersulfates tels que le lauryl éther sulfate de sodium ;
- [0258] les iséthionates ;
- [0259] les acylglutamates tels que le « Disodium hydrogenated tallow glutamate » (AMISOFT HS-21 R® commercialisé par la société AJINOMOTO) et le sodium stearoyl glutamate (AMISOFT HS-11 PF® commercialisé par la société AJINOMOTO) et leurs mélanges ;
- [0260] les dérivés de soja comme le potassium soyaate ;
- [0261] les citrates, comme le Glyceryl stearate citrate (Axol C 62 Pellets de Degussa);
- [0262] les dérivés de proline, comme le Sodium palmitoyl proline (Sepicalm VG de Seppic), ou le Mélange de Sodium palmitoyle sarcosinate, Magnesium palmitoyle glutamate, acide palmitique et Palmitoyle proline (Sepifeel One de Seppic) ;
- [0263] les lactylates, comme le Sodium stearoyl lactylate (Akoline SL de Karlshamns AB) ;
- [0264] les sarcosinates, comme le sodium palmitoyle sarcosinate (Nikkol sarcosinate PN) ou le mélange de Stéaroyle sarcosine et Myristoyle sarcosine 75/25 (Crodasin SM de Croda) ;
- [0265] les sulfonates, comme le Sodium C14-17 alkyl sec sulfonate (Hostapur SAS 60 de Clariant) ;
- [0266] les glycinates, comme le sodium cocoyle glycinate (Amilite GCS-12 d'Ajinomoto).
- [0267] De préférence, le tensioactif utilisé est un tensioactif non ionique de HLB supérieure ou égale à 8 à 25°C.
- [0268] Le tensioactif est de préférence présent en une quantité comprise entre 0,1% et 10% en poids, de préférence entre 0,5% et 8% en poids, de préférence 1% et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0269] Comme matière colorante, on peut citer les colorants hydrosolubles, les pigments organiques, les pigments composites, les laques, les pigments à effets spéciaux ou à effet interférentiel, les pigments minéraux, les nacres ou leurs mélanges.
- [0270] De préférence, la matière colorante est choisie parmi les nacres. De préférence, les nacres sont choisies parmi des particules de mica recouvertes de dioxyde de titane, des particules de mica recouvertes de dioxyde de titane et/ou d'oxyde d'étain et des particules de mica synthétique (fluorophlogopite) recouvertes de dioxyde de titane et/ou d'oxyde d'étain. De telles nacres peuvent être commercialisées par Merck sous le nom 141465 Spectraval Blue, 141466 Spectraval White, 141469 Spectraval Red ou 141470 Spectraval Green.
- [0271] La présente invention a également pour objet un procédé cosmétique de soin des matières kératiniques, comprenant l'application d'une composition selon l'une des revendications précédentes, sur les matières kératiniques, de préférence la peau.
- [0272] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants, non limitatifs.

[0273] EXEMPLES

[0274] **Exemple 1 : Préparation des compositions comparatives de référence CC1* et CC2***

[0275] Les compositions comparatives de référence CC1* et CC2* sont préparées avec les ingrédients mentionnés dans le tableau ci-dessous, selon le protocole suivant :

[0276] - la phase grasse est préparée en chauffant les ingrédients correspondants à environ 60°C,

[0277] - la phase aqueuse est préparée en chauffant les ingrédients correspondants jusqu'à ébullition,

[0278] - les deux phases sont mélangées à 60°C grâce à un émulseur jusqu'à obtenir une solution blanche compacte,

[0279] - ajout à l'émulsion obtenue des ingrédients additionnels.

[0280] Les quantités de chaque ingrédient sont exprimées en ratio massique par rapport au poids total de la composition (% p/p).

[0281] [Tableaux1]

Phase	Ingrédient (INCI)	CC1* (% p/p) (comparative)	CC2* (% p/p) (comparative)
Phase grasse	GLYCERYL STEARATE (and) PEG-100 STEARATE	2,5	2,5
	Acide stéarique	1,80	1,80
	CETYL ALCOOL	1,5	1,5
	POLY C10-30 ALKYL ACRYLATE	1,13	1,15
	Huile de jojoba hydrogénée	0,61	0,6
	OCTYLDODECANOL	2	2
	PENTAERYTHRITYL TETRA-DI-T-BUTYL HYDROXYHYDROCINNAMATE	0,07	0,07
Phase aqueuse	Eau	QSP 100	QSP 100
	GLYCERINE	7	7
	TRISODIUM ETHYLENEDIAMINE DISUCCINATE	0,1	0,1
	BUTYLENE GLYCOL	2	2
	Conservateurs	Qs	Qs
	POLOXAMER 338	0,3	0,3
Ingrédients additionnels	Gomme de xanthane	0,15	0,15
	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0,2	0,2
	Hydroxyde de potassium	Qs	Qs
	Eau	25	25
	POLYACRYLAMIDE (and) C13-14 ISOPARAFFIN (and) LAURETH-7 (Sepigel 305® de Seppic)	1,5	1,5
	BIOSACCHARIDE GUM-1	2	2
	CELLULOSE	1,39	1,4
	SILICA Silylate	0,27	0,27
	Nacres (Spectraval de Merck)	-	3

[0282] **Exemple 2 : Préparation des compositions selon l'invention C3 et C4**

[0283] Les compositions de l'invention C3 et C4 sont préparées avec les ingrédients mentionnés dans le tableau ci-dessous, selon le protocole décrit dans l'exemple 1.

[0284] [Tableaux2]

Phase	Ingrédient (INCI)	C3 (% p/p) (invention)	C4 (% p/p) (invention)
Phase grasse	GLYCERYL STEARATE (and) PEG-100 STEARATE	2,5	2,5
	Acide stéarique	1,80	1,80
	CETYL ALCOOL	1,5	1,5
	POLY C10-30 ALKYL ACRYLATE	1,15	1,15
	Huile de jojoba hydrogénée	0,6	0,6
	OCTYLDODECANOL	2	2
	PENTAERYTHRITYL TETRA-DI-T-BUTYL HY- DROXYHYDROCINNAMATE	0,07	0,07
Phase aqueus e	Eau	QSP 100	QSP 100
	GLYCERINE	7	7
	TRISODIUM ETHYLENEDIAMINE DI- SUCCINATE	0,1	0,1
	BUTYLENE GLYCOL	2	2
	Conservateurs	Qs	Qs
	POLOXAMER 338	0,3	0,3

Ingrédients additionnels	Gomme de xanthane	0,15	0,15
	ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSPOLYMER	0,2	0,2
	Hydroxyde de potassium	Qs	Qs
	Eau	25	25
	POLYACRYLAMIDE (and) C13-14 ISO-PARAFFIN (and) LAURETH-7 (Sepigel 305® de Seppic)	1,5	1,5
	BIOSACCHARIDE GUM-1	2	2
	CELLULOSE	1,4	1,4
	SILICA SILYLATE	0,27	0,27
	NACRES (Spectraval de Merck)	-	3
	Dispersion aqueuse de polyurethane-93 (Baycusan ECO E1000 de Covestro, dispersion aqueuse à 30% en matière active ou m.a.)	6 (1,8% m.a.)	6 (1,8% m.a.)

[0285] **Exemple 3 : Evaluation des compositions CC1*, CC2*, C3 et C4**

[0286] La résistance à différentes actions chimiques et physiques des compositions CC1*, CC2*, C3 et C4 a été évaluée in vitro selon le protocole suivant :

[0287] - les compositions CC1* et C3 sont déposées sur un substrat transparent BYK grâce à un tire-film, formant un film humide de 12,5 µm d'épaisseur. Le film est laissé à sécher environ 3 heures. Les compositions CC2* et C4 sont déposées sur des cartes de contraste ERICHSEN grâce à un tire-film, formant un film humide de 100 µm d'épaisseur. Le film est laissé à sécher environ 24 heures.

[0288] Après l'étape de séchage, 2 types de contrainte sont apportés au dépôt :

- [0289] – contrainte mécanique à l'aide d'un coton en frottant 10 fois à la main le dépôt sec ;
- un sprayage de manière uniforme de 0,3g d'un fluide sur le dépôt. Puis, après 5 min de séchage à température ambiante, une contrainte mécanique est effectuée à l'aide d'un coton en frottant 10 fois à la main.

[0290] *Solutions (fluides)*

[0291] Les fluides sont les suivants :

[0292] - 79% d'eau de Vichy (eau minérale), 20% d'acide oléique et 1% d'alcool oléique oxyéthyléné (simule la sueur) ;

[0293] - 28,70% glyceryl triisostearate, 28% d'acide oléique, 22,90% d'oléyl érucate

stabilisé, 13,70% d'isoparaffine hydrogénée et 6,70% d'octyldodécanol (simule une sécrétion de sébum de 100%) ; ou

[0294] - eau micellaire nettoyante.

[0295] L'aspect des dépôts est ensuite évalué par observation directe ou par microscopie optique (x10).

[0296] L'aptitude à la fragmentation des compositions CC1*, CC2*, C3 et C4 a été évaluée *in vitro* selon le protocole suivant : un dépôt de quelques μm d'épaisseur de chaque composition est formé sur de la FP40 (représentatif d'une peau grasse) et le substrat est étiré à 50% de sa longueur. Le comportement du dépôt est évalué par observation directe. S'il y a un craquèlement du dépôt, cela indique un problème de cohésion, donc de flexibilité et d'élasticité de la composition. S'il y a un décollement du dépôt, cela indique un problème d'adhésion du dépôt, donc de mouillabilité.

[0297] Les résultats d'aspects des dépôts sont résumés ci-dessous (score de 1 à 3, 3 = beaucoup de dépôt ; 1 = peu de dépôt) :

[0298] [Tableaux3]

Composition	avant	friction	Sueur+friction	Sébum+friction	Eau micellaire+friction
CC1*	3	1	1,5	1	1,5
C3	3	2	2	1	2

[0299] La composition C3 résiste mieux que la composition CC1*.

[0300] [Tableaux4]

Composition	avant	friction	Sueur+friction	Sébum+friction	Eau micellaire+friction
CC2*	RAS	Craquèlement au milieu	Gros dépôt non homogène	Dépôt aggloméré	Décollement
C4	RAS	RAS	Dépôt homogène	Dépôt homogène	Décollement moindre

[0301] Les résultats montrent que le phénomène de friction sur les 2 dépôts secs n'engendre pas un arrachage très important voire quasi nul. Cela indique que la présence des nacres améliore l'adhésion du dépôt sur le substrat.

[0302] En outre, la composition C4 résiste mieux que la composition CC2*.

Revendications

- [Revendication 1] Composition cosmétique sous forme d'émulsion huile-dans-eau (H/E) comprenant :
- au moins un polyuréthane pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs prépolymères polyuréthanes A) à fonction isocyanate, insolubles dans l'eau, non dispersibles à l'eau, avec un ou plusieurs composés à fonction amino B), ledit prépolymère polyuréthane A) pouvant être obtenu par réaction d'un ou plusieurs polyesterpolyols ayant une température de transition vitreuse Tg d'au moins -50°C et d'un ou plusieurs polyisocyanates ; et
 - au moins une charge choisie parmi les particules de cellulose, les silices hydrophobes et leurs mélanges.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyuréthane est un polymère complexe formé par réaction d'acide succinique, de 1,4-butanediol, de néopentyl glycol et de diisocyanate d'isophorone pour former un prépolymère, puis par réaction du prépolymère obtenu avec du sodium N-(2-aminoethyl)-2-aminoethanesulfonate et de l'isophoronediamine.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyuréthane est présent en une quantité en matière active comprise entre 0,1% et 5% en poids, de préférence entre 0,2% et 3% en poids, de préférence 0,5% et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 4] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules de cellulose sont sphériques, de préférence de taille moyenne inférieure à 40 µm, de préférence allant de 1 à 20 µm, encore préférentiellement de 2 à 10 µm.
- [Revendication 5] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules de cellulose sont présentes dans une teneur allant de 0,5% à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 6% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 6] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la silice hydrophobe est de préférence présente sous forme de particules d'aérogel de silice hydrophobe.
- [Revendication 7] Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que les particules d'aérogel de silice hydrophobe sont des particules d'aérogel de silice silylée (nom INCI silica silylate).

- [Revendication 8] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la silice hydrophobe est présente en une quantité comprise entre 0,01 et 5% en poids, de préférence entre 0,1 et 3% en poids, préférentiellement entre 0,2 et 1% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 9] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, ladite phase huileuse comprenant au moins une huile choisie parmi des huiles hydrocarbonées, des huiles de silicone, des huiles fluorées et leurs mélanges.
- [Revendication 10] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase huileuse comprenant un mélange d'un alcool gras solide à température ambiante à chaîne carbonée linéaire ayant de 12 à 26 atomes de carbone, un acide gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone et un composé pâteux.
- [Revendication 11] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse continue, ladite phase aqueuse comprenant de l'eau, et éventuellement au moins un solvant organique soluble ou miscible dans l'eau.
- [Revendication 12] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les épaississants, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, des actifs, notamment hydratants, les matières colorantes et les agents alcalinisants ou acidifiants.
- [Revendication 13] Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que les matières colorantes sont choisies parmi les colorants hydrosolubles, les pigments organiques, les pigments composites, les laques, les pigments à effets spéciaux ou à effet interférentiel, les pigments minéraux, les nacres et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Procédé cosmétique de soin des matières kératiniques, comprenant l'application d'une composition selon l'une des revendications précédentes, sur les matières kératiniques, de préférence la peau.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 908837
FR 2207213

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, D	<p>WO 2021/198051 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 7 octobre 2021 (2021-10-07) * page 2, dernier alinéa - page 4, dernier alinéa * * page 17, dernier alinéa - page 18, alinéa 1 * * page 31 - alinéa 5 * * page 26, alinéa 4-5 * * page 32, alinéa 1; revendications; exemples *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14	<p>A61K8/06 A61K8/87 A61K8/73 A61Q19/00</p>
Y	<p>EP 3 636 321 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 15 avril 2020 (2020-04-15) * alinéas [0003] - [0008], [0059] - [0063], [0104]; exemples *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>A61K A61Q</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 mars 2023		Steffen, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207213 FA 908837**

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 **09-03-2023**
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
WO 2021198051 A1	07-10-2021	BR 112022019614 A2	16-11-2022
		CN 115297836 A	04-11-2022
		EP 3888627 A1	06-10-2021
		EP 4125800 A1	08-02-2023
		WO 2021198051 A1	07-10-2021

EP 3636321 A1	15-04-2020	CN 113015560 A	22-06-2021
		EP 3636321 A1	15-04-2020
		EP 3863726 A1	18-08-2021
		JP 2022502550 A	11-01-2022
		US 2021371572 A1	02-12-2021
		WO 2020074493 A1	16-04-2020
