



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08J 3/03, 3/05 // C08L 83:04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/09058 (43) Date de publication internationale: 28 avril 1994 (28.04.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/01026 (22) Date de dépôt international: 19 octobre 1993 (19.10.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/12519 20 octobre 1992 (20.10.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : DERIAN, Paul-Joël [FR/FR]; 56, avenue Paul-Langevin, F-92260 Fontenay- aux-Roses (FR). FEDER, Michel [FR/FR]; 146 bis, ave- nue Félix-Faure, F-69003 Lyon (FR). PAILLET, Jean- Pierre [FR/FR]; 39, rue de la Mairie, F-69320 Feyzin (FR). PEIGNIER, Michel [FR/FR]; 70, rue du Joly, F- 69210 Lentilly (FR). SENECHAL, Alain [FR/FR]; 1-3, rue Paulbert, F-94700 Maison-Alfort (FR). ULRICH, Jean [FR/FR]; 3, impasse Villeneuve, F-69360 Ternay (FR).		(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhône-Poulenc Chi- mie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Car- rières, Boite Postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING OIL-IN-WATER EMULSIONS OF OILS AND/OR GUMS AND/OR SILI- CONE RESINS		
(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'EMULSIONS AQUEUSES D'HUILES ET/OU DE GOMMES ET/OU DE RESINES SILICONES		
(57) Abstract		
<p>A method for preparing oil-in-water emulsions of oils, gums or silicone resins by kneading a mixture of (1) a silicone phase (A) with a viscosity of at least 3 Pas or a consistency of at least 200, and (2) an aqueous phase comprising water, at least one surfactant (B) and optionally at least one water-soluble thickening polymer (C), wherein the relative amounts of water, (B) and optionally (C) are such that the aqueous phase preferably has at least as much viscosity or consistency as the silicone phase (A), said kneading being performed for a sufficient time and with sufficient shear to give an oil-in-water emulsion having a particle size of 0.1-5µm; and optionally by diluting the medium in water.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Procédé de préparation d'émulsions aqueuses d'huiles, gommés ou résines silicones par malaxage d'un mélange constitué (1) d'une phase silicone (A) de viscosité au moins égale à 3 Pa.s. ou de consistance d'au moins 200 et (2) d'une phase aqueuse constituée d'eau, d'au moins un agent tensio-actif (B) et éventuellement d'au moins un polymère hydrosoluble épaississant (C), les quantités relatives d'eau, de (B) et éventuellement (C) étant telles que la viscosité ou consistance de la phase aqueuse soit de préférence au moins égale à celle de la phase silicone (A), le malaxage étant réalisé pendant une durée et avec un cisaillement suffisants pour obtenir une émulsion de type "huile dans eau" de granulométrie de 0,1 à 5µm, puis dilution éventuelle du milieu avec de l'eau.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TC	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

PROCEDE DE PREPARATION D'EMULSIONS AQUEUSES D'HUILES ET/OU DE
GOMMES ET/OU DE RESINES SILICONES

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'émulsions d'huiles
5 et/ou de gommes et/ou de résines silicones de préférence visqueuses.

Il a été proposé (brevet anglais 1,191,289) d'émulsifier des huiles silicones
visqueuses (5 000 -1 000 000 mPa.s.) par malaxage d'un mélange d'huile, de 1-10%
d'agent tensio-actif et de 10-20 % d'eau, à l'aide d'un broyeur à cylindres (roll-mill mixer)
10 équipé d'au moins deux rouleaux ; un tel procédé présente l'inconvénient de mettre en
oeuvre un appareillage de faible productivité présentant en outre des problèmes de
sécurité, ce qui le rend difficilement exploitable industriellement.

La demande européenne EP -A- 463 431 décrit la préparation d'émulsions
aqueuses d'huiles silicones, notamment de haute viscosité, par introduction séparée en
deux étapes de deux types d'agents tensio-actifs de HLB différents dans un appareil
15 classique de malaxage.

La demanderesse a trouvé un procédé de préparation d'émulsions aqueuses de
phases visqueuses à base d'huiles et/ou de gommes et/ou de résines silicones de
préférence visqueuses, utilisant un appareil classique de malaxage, et ne nécessitant
pas l'emploi obligatoire de deux types d'agents tensio-actifs.

20 Un tel procédé permet de préparer des émulsions d'huiles et/ou de gommes et/ou
de résines silicones de granulométrie parfaitement maîtrisée et relativement homogène.

Le procédé de préparation d'émulsions d'huiles et/ou de gommes et/ou de résines
silicones faisant l'objet de l'invention, est caractérisé

- en ce qu'on malaxe un mélange constitué de

25 . 100 parties en poids d'une phase silicone (A) de viscosité dynamique à
25 °C au moins égale à 3 Pa.s., de préférence au moins égale à 30 Pa.s. ou de
consistance à 25 °C inférieure à 2000, phase silicone comprenant au moins une huile
et/ou au moins une gomme et/ou au moins une résine polyorganosiloxanique ;

. 2 à 20 parties en poids, de préférence de 3 à 15 parties en poids d'eau ;

30 . 3 à 20 parties en poids, de préférence de 5 à 15 parties en poids d'au
moins un agent tensio-actif (B) ou une combinaison de 0,5 à 10 parties en poids, de
préférence de 1 à 10 parties en poids d'au moins un agent tensio-actif (B) et de
2,5x10⁻⁴ à 20 parties en poids, de préférence de 0,001 à 15 parties en poids d'au moins
un polymère hydrosoluble épaississant (C) de masse moléculaire supérieure à 10 000
35 g./mole, de préférence supérieure à 100 000 g./mole,

ledit agent tensio-actif ou mélange d'agents tensio-actifs présentant un HLB d'au
moins 10 et les quantités relatives d'eau, de(s) constituant(s) (B) et éventuellement (C)
étant telles que la viscosité ou la consistance du mélange eau + agent(s) tensio-actif(s)

- + polymère(s) hydrosoluble(s) épaississant(s) éventuel(s) soit voisine du ou supérieure au dixième de la viscosité ou consistance de la phase silicone (A), de préférence voisine de ou supérieure à la viscosité ou consistance de la phase silicone (A) ;
- ledit malaxage étant réalisé pendant une durée et dans des conditions de cisaillement
- 5 suffisantes pour obtenir une émulsion de type "huile dans eau" de granulométrie de l'ordre de 0,1 à 5 micromètres, de préférence de l'ordre de 0,2 à 3 micromètres ;
- en ce que, lorsqu'un mélange d'agents tensio-actifs comprenant au moins un agent tensio-actif non-ionique, est présent, ledit mélange est mis en oeuvre en une seule étape ;
- 10 - puis en ce qu'on dilue éventuellement le milieu avec de l'eau en fonction du taux d'extrait sec désiré.

Pour une bonne réalisation de l'invention, la viscosité dynamique est de préférence mesurée à 25 °C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972 ; la détermination de la consistance peut être faite

15 par mesure de la pénétrabilité à l'aide d'un pénétromètre par exemple selon une des normes AFNOR NFT 60 119, NFT 60 123, NFT 66 004, ASTM D 217, D 937, D 1321, D 5.

Comme exemples de phases silicones (A) pouvant être mises en oeuvre, on peut citer celles consistant en :

- 20 . une huile et/ou une gomme et/ou une résine polyorganosiloxanique de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.
- . un mélange d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine(s) polyorganosiloxanique(s), mélange de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence
- 25 de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.
- . un mélange d'huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) polyorganosiloxanique(s) et d'au moins un solvant de ladite huile et/ou gomme et/ou résine et/ou d'au moins un silane et/ou d'au moins une charge siliceuse ou non siliceuse, mélange de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30
- 30 à 2.500 Pa.s. ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.

Parmi les huiles et les gommes polyorganosiloxaniques pouvant être mises en oeuvre, on peut citer celles constituées des motifs de formule



formules où

- 35 - a est un entier de 0 à 3
- les radicaux R sont identiques ou différents et représentent
- . un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

- . un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
 - . un groupe organique polaire lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
 - . un atome d'hydrogène ;
- les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent
- 5 . un groupe OH
- . un groupe alkoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
 - . un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
 - . un groupe acyloxy contenant de 1 à 13 atomes de carbone
 - . un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone
- 10 . un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N
- de préférence au moins 80 % des radicaux R desdites huiles représentant un groupe méthyle.

Parmi les résines polyorganosiloxanes pouvant être mises en oeuvre, on peut citer

15 celles constituées de motifs de formules



associés à des motifs de formule



formules dans lesquelles a , R et R' ont la définition donnée ci-dessus.

20 Celles-ci sont généralement du type MQ, MDQ, TDM, TD, MT

A titre d'exemples de radicaux hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques R, on peut citer les groupes :

- . alkyles tels que méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle ...
- . alkoxyalkylène tels que $-CH_2-CH_2-O-CH_3$; $-CH_2-CH_2-O-CH_3$...
- 25 . alcényles tels que vinyle, allyle, hexényle, décényle, décadiényle ...
- . alcényloxyalkylène tels que $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH=CH_2$;
 $-(CH_2)_3-OCH_2-CH_2-O-CH=CH_2$
- . aryloxy tels que phényloxy ...

A titre d'exemples de groupes organiques polaires R, on peut citer les groupes :

- 30 . hydroxyfonctionnels tels que $-(CH_2)_3-OH$; $-(CH_2)_4N(CH_2CH_2OH)_2$;
 $-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)-CH_2-CH_2-N(CH_2CH_2OH)_2$...
- . aminofonctionnels tels que $-(CH_2)_3-NH_2$; $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2NH_2$...
 - . amidofonctionnels tels que $-(CH_2)_3-N-(COCH_3)-(CH_2)_2NH(COCH_3)$...
 - . carboxyfonctionnels tels que $-CH_2-CH_2-S-CH_2-COOH$...

35 A titre d'exemples de radicaux R', on peut citer les groupes :

- . alkoxy tels que méthoxy, éthoxy, octyloxy ...
- . alcényloxy tels que vinyloxy, hexényloxy, isopropényloxy ...
- . aryloxy tels que phényloxy ...

- . acyloxy tels que acetoxy ...
- . cétiminoxy tels que $\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$...
- . aminofonctionnels tels que éthylamino, phénylamino ...
- . amidofonctionnel tels que méthylacétamido ...

5 A titre d'exemples concrets de "motifs D" on peut citer :

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$; $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}$; $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$; CH_3HSiO ;
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})\text{SiO}$; ...

A titre d'exemples concrets de "motifs M", on peut citer :

10 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$; $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$; $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{1/2}$; $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$;
 $(\text{OCH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$; $[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3\text{SiO}_{1/2}$; $[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)]_3\text{SiO}_{1/2}$;
 $(\text{NH}-\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$; $(\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$...

A titre d'exemples concrets de "motifs T", on peut citer

$\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$; $(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{3/2}$; $\text{HSiO}_{3/2}$...

15 Lorsque lesdites huiles, gommés ou résines contiennent des radicaux R réactifs et/ou polaires (tels que H, OH, vinyle, allyle, hétényle, aminoalkyles.....), ces derniers ne représentent généralement pas plus de 2 % du poids de l'huile ou de gomme et pas plus de 10 % du poids de la résine.

20 Les huiles polydiméthylsiloxanes et α,ω -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes visqueuses ainsi que les gommés polydiméthylsiloxanes, polyphénylméthylsiloxane et α,ω -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes sont des produits du commerce bien connus.

Les résines visqueuses polyméthylsiloxanes DT contenant de 1 à 2 % en poids de fonctions silanols sont également des produits du commerce.

25 Parmi les solvants des huiles, gommés ou résines silicones, éventuellement présents dans la phase silicone, on peut citer les organopolysiloxanes cycliques volatils (octaméthylcyclotétrasiloxane, decaméthylcyclopentasiloxane, ...), les huiles polydiméthylsiloxanes courtes (viscosité inférieure à 100 mPa.s.), l'hexaméthylsiloxane, les cétones (méthyléthylcétone ...) les éthers (éther diéthylique ...), les esters (myristate d'isopropyle, acétate d'éthyle,), certains solvants chlorés ou chlorofluorés (chlorure de méthylène, chloroforme ...), les paraffines très ramifiées
 30 (huiles blanches à base d'isoalcanes et de cycloalcanes ...)

Selon la présente invention, peuvent en outre être présents dans la phase silicone à émulsifier, des silanes et/ ou des charges minérales diverses.

35 Ces silanes peuvent être notamment des sous-produits de synthèse desdites huiles, gommés ou résines polyorganosiloxaniques mises en oeuvre ou des agents de réticulation desdites huiles, gommés ou résines.

Ils peuvent être représentés par la formule $(\text{R}_b)\text{Si}(\text{OR}')_{4-b}$, formule dans laquelle b est un entier de 0 à 4, R et R' ayant la définition donnée ci-dessus.

Ils sont notamment décrits dans US-A-3 294 725 ; US-A- 4 584 341 ; US-A- 4 618 642 ; US-A-4 608 412 ; US-A-4 525 565 ; EP-A-340 120 ; EP-A-364 375 ; FR -A-1 248 826 ; FR-A-1 423 477 ; EP-A-387 157.

A titre d'exemples, on peut citer les silanes suivants :

- 5 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$;
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$; $\text{CH}_3\text{Si}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$;
 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3$; méthyltris(Nméthylacétamidossilane) ;
 méthyltris(cyclohexylaminossilane) ;

- 10 Ils sont généralement présents selon des quantités de l'ordre de 0 à 10 parties en poids, de préférence de l'ordre de 0 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine polyorganosiloxanique lorsqu'il s'agit de sous-produits réactionnels.

- Lorsque leur fonction d'agent de réticulation des huiles, gommages ou résines hydroxylées est recherchée, ils sont généralement présents selon des quantités de l'ordre de 0,5 à 15 30 parties en poids, de préférence de l'ordre de 2 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids d'huile(s) et/ ou de gomme(s) et/ou de résine(s) .

- Lesdits silanes peuvent aussi être un additif permettant de moduler les propriétés physicochimiques, d'adhérence notamment des compositions silicones d'applications 20 diverses obtenues à partir des émulsions aqueuses préparées selon le procédé de l'invention. Des exemples de tels silanes sont notamment décrits dans EP-A- 340 120.

Parmi cette catégorie de silanes on peut citer l'aminopropyltriéthoxysilane, l'aminopropylméthyl-diéthoxysilane ; le glycidoxypropyltriméthoxysilane ...

- Ils sont mis en oeuvre selon des quantités pouvant aller jusqu'à 200 %, généralement 25 de l'ordre de 2 à 100 % du poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ ou résine(s).

- Selon l'invention peuvent être présentes des charges siliceuses ou non siliceuses renforçantes ou semi-renforçantes ; à titre d'exemple, on peut citer les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation, les terres de diatomées, le quartz broyé, le carbonate de calcium naturel, l'alumine hydratée, 30 l'hydroxyde de magnésium, le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, la vermiculite, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum, la chaux éteinte ... ; la granulométrie de ces charges est généralement de l'ordre de 0,001 à 300 μm . ; elles sont généralement présentes selon des quantités pouvant aller jusqu'à 300 %, de préférence de l'ordre de 3 à 100 % du poids d'huile(s) et/ou de 35 gomme(s) et/ou de résine(s)

Les agents tensio-actifs (B) mis en oeuvre peuvent être non-ioniques de HLB supérieur à 10, de préférence de l'ordre de 10 à 20 , anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères de HLB supérieur à 10.

Les agents tensio-actifs non-ioniques peuvent être choisis parmi les acides gras alcoxylés, les alkylphénols polyalcoxylés, les alcools gras polyalcoxylés, les amides gras polyalcoxylés ou polyglycérólés, les alcools et les alphadiols polyglycérólés, les polymères blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène ... ainsi que les alkylglucosides, les alkylpolyglucosides, les sucroéthers, les sucroesters, les sucroglycérides, les esters de sorbitan,... et les composés éthoxylés de ces dérivés de sucres... présentant un HLB d'au moins 10.

Les agents tensio-actifs anioniques peuvent être choisis parmi les alkylbenzène sulfonates, les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylaryléthersulfates, les dialkylsulfosuccinates, les alkylphosphates, les étherphosphates, de métaux alcalins... présentant un HLB d'au moins 10.

Parmi les agents tensio-actifs cationiques on peut citer les amines grasses aliphatiques ou aromatiques, les amides gras aliphatiques, les dérivés d'ammonium quaternaire... présentant un HLB d'au moins 10.

Parmi les agents tensio-actifs zwitterioniques ou amphotères, on peut citer les bétaines et leurs dérivés, les sultaines et leur dérivés, les lécithines, les dérivés d'imidazolines, les glycinates et leurs dérivés, les amidopropionates, les oxydes d'amines grasses présentant un HLB d'au moins 10.

Le (mélange de) tensio-actif(s) est choisi en fonction de la nature de l'huile et/ou de la gomme et/ou de la résine polyorganosiloxane; un HLB de l'ordre de 11 à 15 est généralement choisi pour émulsifier une huile ou une gomme silicone (A) constituée par un α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ou un α,ω -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxane ; toutefois des agents tensio-actifs ioniques de HLB supérieur à 20 conviennent également.

Les polymères épaississants (C) sont solubles à au moins 50 % dans l'eau ; à titre d'exemples de polymères épaississants, on peut citer

- . ceux obtenus par synthèse chimique, tels que les alcools polyvinyliques, les polyéthylènes glycols, les polyvinylpyrrolidones, les polyacrylates de métaux alcalins ...
- . ceux extraits de végétaux et éventuellement modifiés, tels que les carraghénanes, les alginates, les carboxyméthylcelluloses, les méthylcelluloses, les hydroxypropylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses ...
- . ceux obtenus par biosynthèse tels que la gomme xanthane ...

Les quantités relatives d'eau, d'agent(s) tensio-actif(s) et de polymère(s) épaississant(s) éventuel(s) sont fonctions de la viscosité de la phase silicone comprenant au moins une huile et/ou une gomme et/ou une résine polyorganosiloxane ainsi que de la nature du (mélange de) tensio-actif(s) et de la nature du (mélange de) polymère(s) épaississant(s) éventuel(s).

En l'absence de polymère épaississant, le rapport pondéral eau / eau+agent(s) tensio-actif(s) est par exemple de l'ordre de 20/100 à 70/100, préférentiellement de l'ordre 25/100 à 60/100 pour stabiliser une émulsion d'une phase silicone consistant en une huile α,ω -bis(triméthyl) ou (hydroxy) polydiméthylsiloxane de viscosité de l'ordre de 30 Pa.s. à 500 Pa.s., à l'aide d'un nonylphénol présentant 9 ou 10 motifs éthoxy comme seul agent tensio-actif.

La mise en oeuvre d'une phase aqueuse constituée d'eau et dodécylsulfate de sodium comme seul agent tensio-actif, selon un rapport pondéral eau/eau+agent tensio-actif de 5/7 et renfermant de 0,5 à 2 % de son poids d'hydroxyéthylcellulose comme polymère épaississant, permet la stabilisation d'huiles α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane de viscosité de l'ordre de 5 Pa.s. à 30 Pa.s..

L'opération de mise en émulsion de la phase silicone peut être réalisée par

. introduction d' au moins une huile et/ou une gomme et/ou au moins une résine +solvant(s) éventuel(s)+ silane(s) éventuel(s) dans un mélange eau + agent(s) tensio-actif(s)+polymère(s) hydrosoluble(s) éventuel(s) , la ou les charge(s) éventuelle(s) étant présente(s) dans le mélange aqueux et/ou introduite(s) dans ledit mélange, puis malaxage à une température de l'ordre de 10 à 50 °C ;

. ou de préférence introduction de l'eau dans un mélange huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) présente(s) en totalité ou partiellement [par exemple 50-90 % de la quantité totale d'huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s)]+ solvant(s) éventuel(s)+silane(s) éventuel(s) + charge(s) éventuelle(s)+ agent(s) tensio-actif(s) +polymère(s) hydrosoluble(s) éventuel(s), puis malaxage à une température de l'ordre de 10 à 50 °C, la quantité éventuellement restante d'huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) étant introduite dans le milieu après la formation de l'émulsion "huile dans eau" tout en maintenant le malaxage.

Tout appareil classique de malaxage peut être mis en oeuvre, notamment les appareils à agitation lente. Ainsi l'opération de malaxage peut être réalisée dans un malaxeur muni d'un agitateur, agitateur dont la partie mobile ne tourne pas à plus de 2500 tours/mn (de préférence à pas plus de 1500 tours/mn et tout particulièrement à pas plus de 500 tours/mn) avec une vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile ne dépassant pas 20m/s (de préférence ne dépassant pas 5m/s et tout particulièrement ne dépassant pas 2,5m/s) ; avantageusement le rapport vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile / distance entre l'extrémité de la partie mobile et la paroi du malaxeur est inférieur à $50000s^{-1}$, de préférence inférieur à $10000s^{-1}$ et tout particulièrement inférieur à $2500s^{-1}$.

A titre d'exemple on peut citer les extrudeuses à vis simple ou multiple(s), les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les disperseurs lents, les malaxeurs statiques, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre ...

Les émulsions d'huiles et/ou de gommes et/ou résines silicones visqueuses obtenues selon le procédé de l'invention sont particulièrement stables au stockage ; elles peuvent être très fines et monodispersées ; leur taux d'extrait sec peut aller de 25 (ou moins selon l'application visée desdites émulsions) à 98 %, le réglage de l'extrait sec pouvant être réalisé par dilution.

Elles peuvent être utilisées pour la préparation de compositions à base de silicones adhérant sur des surfaces en matériaux divers tels que verre, béton, bois, pour la préparation de produits cosmétiques (shampoings, crèmes, agents conditionneurs, savons liquides ou autres produits de l'hygiène corporelle), de produits de nettoyage industriel ou ménager, de produits détartrants ménagers, de produits de polissage de surfaces (pour voiture ...), de produits cirants (pour chaussures...), pour le traitement adoucissant des textiles...

Les exemples sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

15

Exemple 1

On introduit dans un malaxeur à bras de type KUSTNER® (commercialisé par Kustner) de 5 litres

. 1.500 g d'huile α,ω -bis(hydroxy)polydimethylsiloxane de viscosité égale à 175 Pa.s. (huile 48 V 175000)

. puis 75 g de CEMULSOL NP 9® (nonylphénol contenant 9 motifs ethoxy commercialisé par Rhône-Poulenc) présentant un HLB de 12,8

Le milieu est agité pendant 15 minutes environ à 90 tours / minute .

On coule alors lentement 100 g d'eau en 10 minutes environ sous la même agitation, puis on malaxe le milieu sous la même agitation pendant 150 minutes environ ; le rapport pondéral eau / eau+tensio-actif est de 0,57.

(la viscosité dynamique de ce mélange 75/100 tensio-actif/eau est de 380 Pa.s. à un gradient de cisaillement de 1 s^{-1})

On suit, à l'aide d'un granulomètre COULTER N4S® (commercialisé par COULTRONICS), l'évolution de la granulométrie moyenne de l'émulsion formée en fonction du temps de malaxage.

L'émulsion finale est ensuite diluée avec 584 g d'eau afin d'obtenir un extrait sec de 70 % .

35 **Exemple 2**

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre 50 g d'eau introduits en 5 minutes environ, au lieu de 100 g, ce qui correspond à un rapport eau /eau+ tensio-actif de 0,4.

On constate d'après le tableau 1 suivant que l'émulsion devient fine plus rapidement.

TABLEAU 1

durée de malaxage après introduction de l'eau (en minutes)	granulométrie moyenne (en nanomètres)	
	exemple 1	exemple2
30	1700	473
60	1490	413
90	567	373
120	437	-
150	375	340

5 Exemple 3

Dans un réacteur de 250 cm³, muni d'un système d'agitation à ancre, on introduit
 . 2,5g. de SIPONIC L4[®] commercialisé par RHONE-POULENC
 . 2,5g. d'eau

Le mélange est agité à 150 tours/mn. pendant 5 minutes.

10 Il se forme une pâte épaisse à laquelle on ajoute en 20 minutes environ, sous agitation à environ 350 tours/mn., 87 g. d'huile polydiphényldiméthylsiloxane 70641V500 000 (viscosité de 500 000mPa.s.). A la fin de l'introduction de l'huile, le mélange est malaxé sous la même agitation pendant 15 minutes environ. On obtient une émulsion présentant un extrait sec de 70% et une granulométrie de 2,76µm..

15

Exemple 4

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 à partir de :

. 1500 g d'huile α,ω -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxane de 70 Pa. s. de viscosité
 . 75 g de Cemulsol NP 9

20 . 75 g d'eau introduits en 5 mn environ, ce qui correspond à un rapport eau / eau+tensio-actif de 0,5.

Les granulométries moyennes de l'émulsion obtenue après 30, 60, 90, minutes de malaxage à 90 tours/minute sont respectivement de 600, 487 et 495 nanomètres.

L'émulsion finale est diluée avec 568 g d'eau pour obtenir un extrait sec de 71 %.

25

Exemple 5

On répète l'opération décrite à l'exemple1 à partir de

. 1500 g d'huile 48 V 175000
 . 150 g de Cemulsol NP9

30 . 150 g d'eau introduites en 10 mn environ

On obtient après 90 minutes de malaxage à 90 tours / minute une émulsion stable de 380 nm.

Celle-ci est diluée à 75 % d'extrait sec par ajout de 555 g d'eau et remalaxage pendant 20 minutes.

5

Exemple 6

On introduit dans le malaxeur de l'exemple 1

. 1500 g d'huile 48 V 175000

. 37,5 g de CEMULSOL NP 5[®] (nonylphénol à 5 motifs ethoxy commercialisé par

10 Rhône-Poulenc)

. 112,5 g de CEMULSOL NP 12[®] (nonylphénol à 12 motifs ethoxy commercialisé par Rhône-Poulenc)

Le mélange de tensio-actifs présente un HLB de 13. Après malaxage pendant 20 minutes à 90 tours/minute, on rajoute 100 g d'eau en 6 mn environ ; on malaxe dans les

15 mêmes conditions pendant 1 heure ; on rajoute 30 g d'eau supplémentaires en 2 mn environ et on agite dans les mêmes conditions pendant 1 heure. La granulométrie moyenne de l'émulsion obtenue est de 580 nm.

L'émulsion est amenée à un extrait sec de 75 % par dilution avec 470 g d'eau.

20

Exemple 7

Dans le malaxeur de l'exemple 1, on introduit

. 1500 g d'huile 48 V 175000

. un mélange préalablement chauffé à 50 °C de

.45 g de GENAPOL X 050[®] (alcool gras éthoxylé commercialisé par

25 Hoechst)

.45 g de GENAPOL UD 110[®] (alcool gras éthoxylé commercialisé par Hoechst)

Le mélange de tensio-actif présente un HLB de 12,5.

Après malaxage pendant 20 minutes à 90 tours/minute, on introduit 105 g d'eau en 6

30 mn environ.

On obtient par malaxage à 90 tours/minute un émulsion bipopulée ; l'évolution de la granulométrie moyenne de l'émulsion en fonction du temps de malaxage figure au tableau 2 .

L'extrait sec de l'émulsion finale est ajusté à 76 % par addition de 440 g d'eau et

35 remalaxage à 90 tours/minute pendant 20 minutes.

TABLEAU 2

durée de malaxage (minutes)	30	60	90	120
1ère population Ø moyen (nm.)	1530	1500	949	785
proportion (%)	78	83	89	95
2ème population Ø moyen (nm.)	573	433	303	298
proportion (%)	22	17	11	5

Exemple 85 Préparation d'une huile méthoxyfonctionnelle visqueuse

On introduit dans le malaxeur de l'exemple 1

- . 1500 g d'huile 48 V 175000
- . 15 g de vinyltriméthoxysilane

Après 10 minutes d'agitation à 90 tours/minute, on ajoute 7,95 g d'une solution
10 méthanolique à 3,75 % de lithine (LiOH,H₂O) ; on agite pendant 25 minutes dans les mêmes conditions avant de neutraliser le mélange par ajout de 6 g du produit de réaction de l'acide phosphorique avec l'octaméthylcyclotétrasiloxane titrant 8,5 % de H₃ PO₄.

Emulsification de l'huile méthoxyfonctionnelle

15 On ajoute à l'huile obtenue un mélange de

- .75 g de Cemulsol NP 5
- .et de 75 g de Cemulsol NP 12

Le mélange de tensio-actifs présente un HLB de 12.

Le milieu est malaxé à 90 tours/minute pendant 10 minutes ; on ajoute lentement 130 g
20 d'eau en 8 mn environ, puis on malaxe pendant 90 minutes à 90 tours/minute.

On obtient une émulsion de 535 nm. de granulométrie moyenne, émulsion que l'on dilue avec 420 g d'eau.

Exemple 925 Préparation d'une huile méthoxyfonctionnelle visqueuse

On répète l'opération décrite à l'exemple 8 en mettant en oeuvre 45 g de vinyltriméthoxysilane au lieu de 15 g .

Emulsification de l'huile méthoxyfonctionnelle

On ajoute à l'huile obtenue, 150 g de CEMULSOL NP 7[®] (nonylphénol à 7 motifs
30 éthoxy commercialisé par Rhône-Poulenc) de HLB = 11,7

On malaxe pendant 5 minutes à 90 tours/minutes, puis on ajoute 160 g d'eau en 10 mn environ et malaxe pendant 90 minutes à 90 tours/minute.

L'émulsion obtenue a une granulométrie moyenne de 1670 nm. ; elle est ensuite diluée par addition de 390 g d'eau.

Exemple 10

5 On introduit dans le malaxeur de l'exemple 1

. 1525 g d'huile 48 V 175000

. 15 g de N-méthyl-3-aminopropyl-triméthoxysilane

Le mélange est malaxé pendant 20 minutes à 90 tours/minute, puis mis sous vide léger pendant 5 minutes.

10 On ajoute un prémélange de

.70 g de Cemulsol NP 5 et de

. 70 g de Cemulsol NP 9

Le mélange de tensio-actifs présente un HLB de 11,4 .

On malaxe pendant 10 minutes à 90 tours/minute, puis on introduit 120 g d'eau en 7 mn environ sous agitation ; le mélange est malaxé pendant 45 minutes à 90 tours/minute.

15 L'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne de 2400 nm.

On rajoute 30 g d'eau en 3mn environ et on continue à malaxer dans les mêmes conditions pendant 90 minutes ; la granulométrie est alors de 1790 nm.

L'émulsion est diluée avec 400 g d'eau pour avoir un extrait sec de 74 %.

20

Exemple 11

Préparation d'une huile méthoxyfonctionnelle

On introduit dans le malaxeur de l'exemple 1

. 1500 g d'huile 48 V 175000

25 . 45 g de vinyltriméthoxysilane

Après 5 minutes d'agitation à 90 tours/mn , on ajoute 12 g d'une solution méthanolique à 3,75 % de lithine ; on agite pendant 20 minutes à 90 tours/mn , puis on neutralise le mélange par 9 g du produit de réaction de l'acide phosphorique avec l'octaméthyltétracyclosiloxane titrant à 8,5 % de H₃PO₄.

30 Après 15 minutes d'agitation dans les mêmes conditions, on désaère sous vide pendant 15 minutes.

Emulsification de l'huile méthoxyfonctionnelle

On ajoute à l'huile ainsi obtenue un mélange de

.75 g de Cemulsol NP 5 et de

35 .75 g de Cemulsol NP 12

On agite pendant 5 minutes à 90 tours/mn, puis on introduit 130 g d'eau en 8 mn environ.

Après 90 minutes de malaxage à 90 tours/minute, on obtient une émulsion de granulométrie moyenne de 630 nm.

Elle est ensuite diluée par ajout de 420 g d'eau.

5 Exemple 12

Dans un réacteur de 250 cm³, muni d'un système d'agitation à pale raclante, on introduit

. 5,6 g. de SOPROPHOR NP10[®] (nonylphénol éthoxylé à 10 motifs oxyde d'éthylène commercialisé par RHONE-POULENC) de HLB 13,3

10 . 3 g. de silice hydrophile AEROSIL 200[®] (commercialisée par DEGUSSA) dont la granulométrie est de 0,012 micromètre

. 8,4 g. d'eau

Le mélange est agité à 150 tours/mn. pendant 5 minutes.

15 Il se forme une pâte épaisse à laquelle on ajoute en 20 minutes environ, sous agitation à environ 350 tours/mn., 83 g. d'huile α,ω -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxane de viscosité égale à 70 Pa.s. (huile 48V70 000). A la fin de l'introduction de l'huile, le mélange est malaxé sous la même agitation pendant 45 minutes environ. On obtient une émulsion présentant un extrait sec de 91,6 % et un granulométrie de 1,14 micromètre.

20 Exemple 13

On répète l'opération décrite à l'exemple 12 en mettant en oeuvre

- d'une part,

. 5 g. de SOPROPHOR NP10

. 6 g. de silice AEROSIL 200[®] (commercialisée par DEGUSSA)

25 . 9 g. d'eau

- et d'autre part, 80 g. d'huile 48V70 000

L'émulsion obtenue présente un extrait sec de 91 % et une granulométrie de 1,06 micromètre.

30 Exemple 14

On répète l'opération décrite à l'exemple 12, en mettant en oeuvre

- d'une part,

. 4,9 g. de SOPROPHOR NP10

. 6 g. de silice hydrophile TIXOSIL 375[®] (commercialisé par RHONE-

35 POULENC) de granulométrie de 1,6 micromètre

. 9 g. d'eau

- et d'autre part, 81 g. d'huile 48V70 000

L'émulsion obtenue présente un extrait sec de 91,9 % et une granulométrie de 0,99 micromètre.

Exemple 15

5 Dans un réacteur de 250 cm³, muni d'un système d'agitation à pale raclante, on introduit

. 5 g. de SOPROPHOR NP10®

. 7 g. d'eau

Le mélange est agité à 150 tours/mn. pendant 5 minutes.

10 Il se forme une pâte épaisse à laquelle on ajoute en 20 minutes environ, sous agitation à environ 350 tours/mn., 85 g. d'huile 48V70 000 et 3 g. de silice hydrophile TIXOSIL 375. A la fin de l'introduction de l'huile et de la silice, le mélange est malaxé sous la même agitation pendant 45 minutes environ. On obtient une émulsion présentant un extrait sec de 93 % et un granulométrie de 1,16 micromètre.

15

Exemple 16

Dans un réacteur de 250 cm³, muni d'un système d'agitation à pale raclante, on introduit

. 6,3 g. de SOPROPHOR NP10®

20 . 7,7 g. d'eau

(la viscosité dynamique à un gradient de cisaillement de 1 s⁻¹ de ce mélange tensio-actif/eau est de l'ordre de 300 Pa.s.)

Le mélange est agité à 150 tours/mn. pendant 5 minutes.

Il se forme une pâte épaisse à laquelle on ajoute en 20 minutes environ, sous agitation
25 à environ 350 tours/mn., 86 g. d'huile 48V70 000. A la fin de l'introduction de l'huile, le mélange est malaxé sous la même agitation pendant 75 minutes environ. On obtient une émulsion présentant un extrait sec de 92,3 %.

L'évolution de la granulométrie moyenne en fonction du temps de malaxage est donnée au tableau 3.

30

Exemple 17

On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir

- d'une part

. 6,3 g. de CEMULSOL NP10® de HLB 13,3

35 . 7,7 g. d'eau

- et d'autre part 86 g. d'huile α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une viscosité de 100 Pa.s. (huile 47V100 000)

L'émulsion obtenue présente un extrait sec de 92,3 %.

L'évolution de la granulométrie moyenne en fonction du temps de malaxage est donnée au tableau 3.

Exemple 18

5 On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir

- d'une part

. 5 g. de CEMULSOL NP10[®] de HLB 13,3

. 5 g. d'eau

(la viscosité dynamique à un gradient de cisaillement de 1 s⁻¹ de ce mélange tensio-actif/eau est de 253 Pa.s.)

10 - et d'autre part 90 g. d'huile α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une viscosité de 500 Pa.s. (huile 47V500 000)

L'émulsion obtenue présente un extrait sec de 95 %.

15 L'évolution de la granulométrie moyenne en fonction du temps de malaxage est donnée au tableau 3.

Exemple 19

On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir

- d'une part

20 . 6,3 g. de CEMULSOL NP10[®] de HLB 13,3

. 7,7 g. d'eau

- et d'autre part 86 g. d'une solution à 40 % en poids dans le décaméthylcyclopentasiloxane (D5) de Gomme FB[®] (gomme α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une consistance de l'ordre de 700 à 1000, commercialisée par RHONE-POULENC) ; cette solution de gomme présente une viscosité de 500 Pa.s..

25 L'émulsion obtenue présente un extrait sec de 92,3 %.

L'évolution de la granulométrie moyenne en fonction du temps de malaxage est donnée au tableau 3.

30

TABLEAU 3

durée de malaxage (en mn) après introduction de l'huile	granulométrie moyenne (en μm)			
	exemple			
	16	17	18	19
15	1,21	1,21	2,77	1,38
30		1,16		
45	1,10	1,07	1,65	1,26
75	1,09	1,05	1,53	1,11

Exemple 20

Dans un réacteur de 250 cm³, muni d'un système d'agitation à pale raclante, on introduit

- . 6,3 g. de CEMULSOL NP10[®]
- 5 . 7,7 g. d'eau

Le mélange est agité à 150 tours/mn. pendant 5 minutes.

- Il se forme une pâte épaisse à laquelle on ajoute à l'aide d'une pompe poussoire située en fond de réacteur 86 g. de Gomme FB, en 20 minutes environ, sous agitation à environ 350 tours/mn.. A la fin de l'introduction de l'huile, le mélange est introduit dans la
- 10 cuve d'un farinographe BRABENDER[®] (commercialisé par BRABENDER) équipé de deux hélices de malaxage raclantes et malaxé pendant plusieurs heures. On obtient une émulsion présentant un extrait sec de 92,3 %.

L'évolution de la granulométrie moyenne en fonction du temps de malaxage est donnée au tableau 4.

15

TABLEAU 4

durée de malaxage dans le malaxeur BRABENDER (en heures)	1	3	6	26
granulométrie moyenne (en micromètre)	6,42	3,97	2,93	1,99

Exemple 21 (comparatif)

On répète l'opération décrite à l'exemple 17 à partir

- 20 - d'une part
- . 3 g. de CEMULSOL NP10
 - . 11g. d'eau

(la viscosité de ce milieu aqueux est de 10 mPa.s. environ)

- et d'autre part 86 g. d'huile 47V100 000
- 25 L'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne supérieure à 30 micromètres, avec des gouttelettes millimétriques.

Exemple 22 (comparatif)

On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir

- 30 - d'une part
- . 3 g. de CEMULSOL NP10
 - . 11 g. d'eau
 - et d'autre part 86 g. d'huile α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une viscosité de 30 Pa.s. (huile 47V30 000)

L'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne supérieure à 10 micromètres, avec des gouttellettes d'environ 1 mm.

Exemple 23

- 5 On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir
- d'une part
 - . 3 g. de dodécylsulfate de sodium de HLB supérieur à 20
 - . 4 g. d'eau
 - et d'autre part 93 g. d'huile α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une
- 10 viscosité de 30 Pa.s. (huile 47V30 000)
- L'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne de 2,04 micromètres.

Exemple 24

- On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir
- 15 - d'une part
- . 3 g. de dodécylsulfate de sodium
 - . 3 g. d'eau
- et d'autre part 94 g. d'huile α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une viscosité de 30 Pa.s. (huile 47V30 000)
- 20 L'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne de 1,67 micromètre.

Exemple 25

- On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir
- d'une part
- 25 . 3 g. de bromure de tétradécyltriméthylammonium de HLB > à 20
- . 4 g. d'eau
- et d'autre part 93 g. d'huile α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une viscosité de 30 Pa.s. (huile 47V30 000)
- L'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne de 2,13 micromètres.

30

Exemple 26

- On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir
- d'une part de 7 g. d'une phase aqueuse dont la viscosité à un gradient de cisaillement de 1 s^{-1} est de 100 Pa.s., phase aqueuse contenant
- 35 . 2 parties en poids de dodécylsulfate de sodium
- . 5 parties en poids d'eau
 - . 2 % en poids de NATROSOL 250 HR[®] (hydroxyéthylcellulose commercialisée par HERCULES)

- d'autre part 93 g. d'huile 47V30 000

Après 45 minutes d'agitation, l'émulsion obtenue présente une granulométrie moyenne de 2,84 micromètres.

5 Exemple 27

On répète l'opération décrite à l'exemple 16 à partir

- d'une part 7 g. d'une phase aqueuse contenant
 - . 2 parties en poids de dodécylsulfate de sodium
 - . 5 parties en poids d'eau

10 . une quantité de NATROSOL 250 HR[®] (hydroxyéthylcellulose appelée ci-après HEC) telle que la viscosité de la phase aqueuse soit au moins égale à celle de l'huile silicone ;

- d'autre part 93 g. d'huile α,ω -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxane ayant une viscosité de 5 Pa.s. (huile 47V5 000)

15 La granulométrie moyenne de l'émulsion obtenue après 45 minutes d'agitation est donnée au tableau 6.

TABLEAU 5

% de HEC dans la phase aqueuse	0	1,14	2,00
viscosité de la phase aqueuse à 1s ⁻¹ (en Pa.s)	0,009	11	90
granulométrie moyenne (en micromètres)	3	1,4	1,2
largeur de distribution granulométrique (en micromètres)	4,7	1,7	1,5

20 L'émulsion formée sans addition d'HEC dans la phase aqueuse est grossière car la viscosité de cette phase continue est très inférieure à celle de l'huile silicone émulsionnée.

Exemple 28

25 Dans un malaxeur planétaire à turbine NEULINGER[®] (commercialisé par Neulinger) de 10 litres, on introduit

- . 2.500 g d'huile 48 V 175000
- . 250 g de CEMULSOL NP 9

Le milieu est agité pendant 6 minutes à l'aide du système planétaire et à 60 tours/minute et de la turbine à 500 tours/minute.

On introduit sous agitation 82 g d'eau en 5 mn environ, ce qui correspond à un rapport pondéral eau/eau+tensio-actif de 0,25, puis on reprend l'opération de malaxage comme précédemment pendant 100 mn.

L'évolution de la granulométrie moyenne de l'émulsion en fonction du temps de malaxage est donnée dans le tableau 6.

L'émulsion finale est ensuite diluée avec 1467 g d'eau de façon à ajuster son extrait sec à 62,7 %.

TABLEAU 6

10

durée de malaxage après introduction de l'eau (en minutes)	température (°C)	granulométrie moyenne (en nanomètres)
10	27	792
17	-	647
40	43	511
100	35	438

Exemple 29

Dans un réacteur de 250 cm³, muni d'un système d'agitation à pale raclante, on introduit

- 15 . 6,3 g. de CEMULSOL NP10®
 . 7,7 g. d'eau

Le mélange est agité à 150 tours/mn. pendant 5 minutes.

Il se forme une pâte épaisse à laquelle on ajoute à l'aide d'une pompe pousoire située en fond de réacteur 86 g. de Gomme 761® (gomme polydiphényldiméthylsiloxane commercialisée par RHONE-POULENC), en 20 minutes environ, sous agitation à environ 350 tours/mn.. A la fin de l'introduction de l'huile, le mélange est introduit dans la cuve d'un farinographe BRABENDER® (commercialisé par BRABENDER) équipé de deux hélices de malaxage raclantes et malaxé pendant 30mn. On obtient une émulsion présentant et une granulométrie de 2,4µm.

25 Cette émulsion est ensuite diluée par de l'eau jusqu'à obtenir un extrait sec de 50 %.

Exemple 30

On introduit 1,42 partie en poids de l'émulsion d'huile silicone visqueuse de l'exemple 3 dans une formulation de shampoing conditionneur de composition suivante :

- 30 . 36,0 parties en poids de sodium laureth sulfate*
 . 2,0 parties en poids de lauramide DEA*

- . 2,0 parties en poids de glycol distearate*
 - . 1,50 partie en poids de PEG 6000 distearate*
 - . 0,35 partie en poids de xanthan gum* RHODICARE D[®] commercialisé par RHONE-POULENC
 - 5 . 0,65 partie en poids de hydroxypropyl guar gum* JAGUAR HP60[®] commercialisé par RHONE-POULENC
 - . 0,5 partie en poids de conservateur
 - . 0,25 partie en poids de parfum
 - . 0,25 partie en poids de polysorbate 20* ALKAMULS[®] commercialisé par
 - 10 RHONE-POULENC
 - . une quantité d'eau distillée permettant d'obtenir 100 parties en poids de composition finale (formulation de shampoing+émulsion d'huile visqueuse).
- [* nom C.T.F.A.(Cosmetic Toiletry Fragante Association) utilisé dans la profession cosmétique et de l'hygiène corporelle]
- 15 On constate que l'introduction de l'émulsion d'huile silicone visqueuse facilite le peignage et le coiffage des cheveux secs ou mouillés, augmente la brillance de la chevelure sèche et améliore le séchage des cheveux mouillés.

Exemple 31

- 20 On introduit 1,16 partie en poids de l'emulsion d'huile silicone de l'exemple 18 dans une formulation de shampoing doux conditionneur de composition suivante :
- . 36,0 parties en poids de sodium laureth sulfate*
 - . 4,0 parties en poids de disodium cocoamphodiacetate* MIRANOL C2M CONC NP[®] commercialisé par RHONE-POULENC
 - 25 . 2,0 parties de lauramide DEA*
 - . 2,0 parties en poids de glycol distearate*
 - . 0,50 partie en poids de PEG 6000 distearate*
 - . 0,35 partie en poids de xanthan gum* RHODICARE D[®] commercialisé par RHONE-POULENC
 - 30 . 0,65 partie en poids de hydroxypropyl guar gum* JAGUAR HP60[®] commercialisé par RHONE-POULENC
 - . 0,5 partie en poids de conservateur
 - . 0,25 partie en poids de parfum
 - . 0,25 partie en poids de polysorbate 20* ALKAMULS[®] commercialisé par
 - 35 RHONE-POULENC
 - . une quantité d'eau distillée permettant d'obtenir 100 parties en poids de composition finale (formulation de shampoing+émulsion d'huile visqueuse).

On constate que l'introduction de l'émulsion d'huile silicone visqueuse facilite le peignage et le coiffage des cheveux secs ou mouillés et améliore le séchage des cheveux mouillés.

5 Exemple 32

On introduit 2,0 parties en poids de l'émulsion de gomme silicone de l'exemple 29 dans une formulation de crème solaire de composition suivante :

- . 10,0 parties en poids d'huile minérale MARCOL 52[®] commercialisé par EXXON
- . 5,0 parties en poids d'huile de jojoba*
- 10 . 10,0 parties en poids de palmitate d'isopropyle
- . 5,0 parties en poids de propanediol-1,2
- . 3 parties en poids de filtre U-V RODIALUX A[®] commercialisé par RHONE-POULENC
- . 3 parties en poids de filtre U-V RODIALUX S[®] commercialisé par RHONE-POULENC
- 15 . 0,5 partie en poids de conservateur
- . 15,0 parties en poids de base émulsionnante TEFOSE 63[®] commercialisé par GATTEFOSSE
- . 0,25 partie en poids de parfum
- 20 . 0,25 partie en poids de polysorbate 20* ALKAMULS[®] commercialisé par RHONE-POULENC
- . une quantité d'eau distillée permettant d'obtenir 100 parties en poids de composition finale (formulation de crème+émulsion de gomme).

On constate que l'introduction d'émulsion de gomme silicone augmente la rémanence des filtres U-V sur la peau ; l'activité filtrante de cette crème est maintenue même après un bain prolongé.

Exemple 33

On introduit 1,16 partie en poids de l'émulsion d'huile silicone de l'exemple 18 dans une formulation de mousse à raser de composition suivante :

- . 4,8 parties en poids d'acide stéarique
- . 1,2 partie en poids d'acide gras de coprah
- . 2,65 parties de triéthanolamine
- . 3,0 parties en poids de propylène glycol
- 35 . 4,5 parties en poids de glycérol
- . 0,25 partie en poids de parfum
- . 0,25 partie en poids de polysorbate 20* ALKAMULS[®] commercialisé par RHONE-POULENC

. 10,0 parties en poids de propulseur (3,2 bar)

. une quantité d'eau distillée permettant d'obtenir 100 parties en poids de composition finale (formulation de mousse à raser+émulsion d'huile visqueuse).

5 On constate que l'introduction de l'émulsion d'huile silicone visqueuse facilite la glisse du rasoir sur la peau, diminue l'irritation due au rasoir et confère à la peau un toucher très doux après le rasage.

Exemple 34

10 On introduit 1,42 partie en poids de l'émulsion d'huile silicone de l'exemple 3 dans une formulation de mousse de coiffage de composition suivante :

. 1,5 partie en poids de cocamidopropyl betaine* MIRATAINE CB[®] commercialisé par RHONE-POULENC

. 1,5 partie en poids d'oleamidopropyl betaine* MIRATAINE BET-O-30[®] commercialisé par RHONE-POULENC

15 . 4,0 parties en poids de polyméthacrylamidopropyl trimonium chloride* POLYCARE 133[®] commercialisé par RHONE-POULENC

. 1,0 partie d'huile silicone SILBIONE 70646[®] (diméthicone copolyol) commercialisé par RHONE-POULENC

. 0,5 partie de conservateur

20 . 0,25 partie en poids de parfum

. 0,25 partie en poids de polysorbate 20* ALKAMULS[®] commercialisé par RHONE-POULENC

. 10,0 parties en poids de propulseur (3,2 bar)

25 . une quantité d'eau distillée permettant d'obtenir 100 parties en poids de composition finale (formulation de mousse coiffante+émulsion d'huile visqueuse).

On constate que l'introduction d'émulsion d'huile silicone visqueuse permet d'améliorer le peignage, le coiffage et la brillance des cheveux.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation d'émulsions aqueuses d'huiles et/ou de gommés et/ou de résines silicones caractérisé
- 5 - en ce qu'on malaxe un mélange constitué de
- . 100 parties en poids d'une phase silicone (A) de viscosité dynamique à 25 °C au moins égale à 3 Pa.s., de préférence au moins égale à 30 Pa.s. ou de consistance à 25 °C inférieure à 2000, phase silicone comprenant au moins une huile et/ou au moins une gomme et/ou au moins une résine polyorganosiloxanique ;
- 10 . 2 à 20 parties en poids, de préférence de 3 à 15 parties en poids d'eau ;
- . 3 à 20 parties en poids, de préférence de 5 à 15 parties en poids d'au moins un agent tensio-actif (B) ou une combinaison de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 10 parties en poids d'au moins un agent tensio-actif (B) et de $2,5 \times 10^{-4}$ à 20 parties en poids, de préférence de 0,001 à 15 parties en poids d'au moins
- 15 un polymère hydrosoluble épaississant (C) de masse moléculaire supérieure à 10 000 g./mole, de préférence supérieure à 100 000 g./mole,
- ledit agent tensio-actif ou mélange d'agents tensio-actifs présentant un HLB d'au moins 10 et les quantités relatives d'eau, de(s) constituant(s) (B) et éventuellement (C) étant telles que la viscosité ou la consistance du mélange eau + agent(s) tensio-actif(s) +
- 20 polymère(s) hydrosoluble(s) épaississant(s) éventuel(s) soit voisine du ou supérieure au dixième de la viscosité ou consistance de la phase silicone (A), de préférence voisine de ou supérieure à la viscosité ou consistance de la phase silicone (A) ;
- ledit malaxage étant réalisé pendant une durée et dans des conditions de cisaillement suffisantes pour obtenir une émulsion de type "huile dans eau" de granulométrie de
- 25 l'ordre de 0,1 à 5 micromètres, de préférence de l'ordre de 0,2 à 3 micromètres ;
- en ce que, lorsqu'un mélange d'agents tensio-actifs comprenant au moins un agent tensio-actif non-ionique, est présent, ledit mélange est mis en oeuvre en une seule étape;
- puis en ce qu'on dilue éventuellement le milieu avec de l'eau en fonction du taux
- 30 d'extrait sec désiré.
- 2) Procédé selon la revendication 1) caractérisé en ce que la phase silicone (A) est choisie parmi les phases consistant en
- . une huile et/ou une gomme et/ou une résine polyorganosiloxanique de
- 35 viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.

. un mélange d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine(s) polyorganosiloxanique(s), mélange de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.

5 . un mélange d'huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) polyorganosiloxanique(s) et d'au moins un solvant de ladite huile et/ou gomme et/ou résine et/ou d'au moins un silane et/ou d'au moins une charge siliceuse ou non siliceuse, mélange de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.

10 3) Procédé selon la revendication 1) ou 2) caractérisé en ce que les huiles et les gommés polyorganosiloxaniques sont constituées des motifs de formule



formules où

- a est un entier de 0 à 3

15 - les radicaux R sont identiques ou différents et représentent

. un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

. un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;

. un groupe organique polaire lié au silicium par un liaison Si-C ou Si-O-C ;

20 . un atome d'hydrogène ;

- les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent

. un groupe OH

. un groupe alkoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

. un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;

25 . un groupe acyloxy contenant de 1 à 13 atomes de carbone

. un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone

. un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N

de préférence au moins 80 % des radicaux R desdites huiles représentant un groupe méthyle.

30

4) Procédé selon la revendication 1) ou 2) caractérisé en ce que les résines polyorganosiloxanes sont constituées de motifs de formules



35 associés à des motifs de formule



formules dans lesquelles a, R et R' ont la définition donnée à la revendication 3).

5) Procédé selon l'une des revendications 2) à 4) caractérisé en ce que le silane est un sous-produit de synthèse desdites huiles, gommés ou résines polyorganosiloxaniques présent selon des quantités de l'ordre de 0 à 10 parties en poids, de préférence de l'ordre de 0 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids
5 d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine(s) polyorganosiloxanique(s) ou un agent de réticulation desdites huiles, gommés ou résines, présent selon des quantités de l'ordre de 0,5 à 30 parties en poids, de préférence de l'ordre de 2 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids d'huile(s) et/ ou de gomme(s) et/ou de résine(s), ledit silane ayant pour formule $(R_b)_4 Si (OR')_{4-b}$, formule dans laquelle b est un entier de 0 à 4, R et R' ayant
10 la définition donnée à la revendication 3).

6) Procédé selon l'une des revendications 2) à 4) caractérisé en ce que ledit silane est un agent d'adhérence de compositions silicones, tel que l'aminopropyltriéthoxysilane, l'aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le glycidoxypropyltriméthoxysilane ... , présent selon des quantités pouvant aller jusqu'à 200 %, généralement de l'ordre de 2 à 100 % du poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ ou
15 résine(s).

7) Procédé selon l'une des revendications 2) à 6) caractérisé en ce que les
20 charges siliceuses ou non siliceuses sont des charges renforçantes ou semi-renforçantes de granulométrie de l'ordre de 0,001 à 300 μm ., présentes selon des quantités pouvant aller jusqu'à 300 %, de préférence de l'ordre de 3 à 100 % du poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine(s)

8) Procédé selon l'une des revendications 1) à 7) caractérisé en ce que les agents tensio-actifs (B) sont non-ioniques de HLB supérieur à 10, de préférence de l'ordre de 10 à 20, anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères de HLB supérieur à 10.

9) Procédé selon l'une des revendications 1) à 8) caractérisé en ce que les
30 polymères épaississants (C) sont solubles à au moins 50 % dans l'eau et sont choisis parmi les alcools polyvinyliques, les polyéthylènes glycols, les polyvinylpyrrolidones, les polyacrylates de métaux alcalins, les carraghénanes, les alginates, la gomme xanthane, les carboxyméthylcelluloses, les méthylcelluloses, les hydroxypropylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses ...

35 10) Procédé selon l'une des revendications 1) à 9) caractérisé en ce que l'opération de mise en émulsion de la phase silicone est réalisée par introduction d' au moins une huile et/ou une gomme et/ou au moins une résine dans un mélange eau +

agent(s) tensio-actif(s)+polymère(s) hydrosoluble(s) éventuel(s) ,puis malaxage à une température de l'ordre de 10 à 50 °C.

5 11) Procédé selon l'une des revendications 2) à 9) caractérisé en ce que l'opération de mise en émulsion de la phase silicone est réalisée par introduction d' au moins une huile et/ou une gomme et/ou au moins une résine +solvant(s) éventuel(s)+ silane(s) éventuel(s) dans un mélange eau + agent(s) tensio-actif(s)+polymère hydrosoluble éventuel , la ou les charge(s) eventuelle(s) étant présente(s) dans le mélange aqueux et/ou introduite(s) dans ledit mélange, puis malaxage à une
10 température de l'ordre de 10 à 50 °C.

12) Procédé selon l'une des revendications 2) à 9) caractérisé en ce que l'opération de mise en émulsion de la phase silicone est réalisée par introduction de l'eau dans un mélange huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) présente(s) en totalité ou
15 partiellement + solvant(s) éventuel(s)+silane(s) éventuel(s) + charge(s) éventuelle(s)+ agent(s) tensio-actif(s) +polymère hydrosoluble éventuel, puis malaxage à une température de l'ordre de 10 à 50 °C, la quantité éventuellement restante d'huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) étant introduite dans le milieu après la formation de l'émulsion "huile dans eau" tout en maintenant le malaxage.

20 13) Procédé selon l'une des revendications 1) à 10) caractérisé en ce que l'opération de malaxage est réalisée dans un malaxeur muni d'un agitateur, agitateur dont la partie mobile ne tourne pas à plus de 2500 tours/mn avec une vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile ne dépassant pas 20m/s.

25 14) Procédé selon la revendication 13) caractérisé en ce que le rapport vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile / distance entre l'extrémité de la partie mobile et la paroi du malaxeur est inférieur à $50000s^{-1}$.

30 15) Procédé selon l'une des revendications 1) à 10) caractérisé en ce que l'opération de malaxage est réalisée dans un malaxeur muni d'un agitateur, agitateur dont la partie mobile ne tourne pas à plus de 1500 tours/mn avec une vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile ne dépassant pas 5m/s.

35 16) Procédé selon la revendication 15) caractérisé en ce que le rapport vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile / distance entre l'extrémité de la partie mobile et la paroi du malaxeur est inférieur à $10000s^{-1}$.

17) Procédé selon l'une des revendications 1) à 10) caractérisé en ce que l'opération de malaxage est réalisée dans un malaxeur muni d'un agitateur, agitateur dont la partie mobile ne tourne pas à plus de 500 tours/mn avec une vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile ne dépassant pas 2,5m/s.

5

18) Procédé selon la revendication 17) caractérisé en ce que le rapport vitesse tangentielle en extrémité de partie mobile / distance entre l'extrémité de la partie mobile et la paroi du malaxeur est inférieur à $2500s^{-1}$.

10

19) Procédé selon l'une des revendications 1) à 10) caractérisé en ce que l'opération de malaxage est réalisée dans une extrudeuse à vis simple ou multiple(s), un malaxeur planétaire, un malaxeur à crochet, un disperseur lent, un malaxeur statique, un malaxeur à pale, à hélice, à bras, à ancre ...

15

20) Utilisation des émulsions aqueuses d'huiles et/ou de gommes et/ou de résines silicones obtenues selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 19) pour la préparation de compositions cosmétiques.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 93/01026

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08J3/03 C08J3/05 //C08L83:04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08J C08L</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td> <p>US,A,4 814 376 (TANAKA M. ET AL) 21 March 1989 see claims 1,3-5,14 see column 4, line 41 - column 5, line 48 see column 5, line 67 - column 6, line 52 see column 6, line 66 - column 7, line 8 see examples 1,7; table 1</p> </td> <td>1-3,8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td> <p>EP,A,0 404 027 (DOW CORNING TORAY SILICONE COMPANY, LTD.) 27 December 1990 see claim 1 exemple 3; exemple comparatif 6; tableau 3 see page 4, line 9 - line 18 see page 4, line 45 - page 5, line 1</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p> </td> <td>1-3,8</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	<p>US,A,4 814 376 (TANAKA M. ET AL) 21 March 1989 see claims 1,3-5,14 see column 4, line 41 - column 5, line 48 see column 5, line 67 - column 6, line 52 see column 6, line 66 - column 7, line 8 see examples 1,7; table 1</p>	1-3,8	X	<p>EP,A,0 404 027 (DOW CORNING TORAY SILICONE COMPANY, LTD.) 27 December 1990 see claim 1 exemple 3; exemple comparatif 6; tableau 3 see page 4, line 9 - line 18 see page 4, line 45 - page 5, line 1</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-3,8
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	<p>US,A,4 814 376 (TANAKA M. ET AL) 21 March 1989 see claims 1,3-5,14 see column 4, line 41 - column 5, line 48 see column 5, line 67 - column 6, line 52 see column 6, line 66 - column 7, line 8 see examples 1,7; table 1</p>	1-3,8									
X	<p>EP,A,0 404 027 (DOW CORNING TORAY SILICONE COMPANY, LTD.) 27 December 1990 see claim 1 exemple 3; exemple comparatif 6; tableau 3 see page 4, line 9 - line 18 see page 4, line 45 - page 5, line 1</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-3,8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>											
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">10 December 1993</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">22 10 93</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">Niaounakis, M</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 93/01026

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP,A,0 463 431 (DOW CORNING CORPORATION) 2 January 1992 cited in the application see claims see page 5, line 30 - line 58 see page 6, line 10 - line 14 see page 6, line 23 - line 25 ---</p>	1-3,8, 10,11
A	<p>EP,A,0 200 916 (DOW CORNING CORPORATION) 12 November 1986 see claims 1,2 see page 4, line 29 - page 5, line 7 see page 5, line 26 - page 6, line 1 see page 10, line 33 - page 11, line 12 see page 11, line 28 - line 33 ---</p>	1
A	<p>EP,A,0 270 898 (DOW CORNING CORPORATION) 15 June 1988 see claim 1 see page 6, line 6 - line 22 see example 2 -----</p>	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 93/01026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4814376	21-03-89	JP-A- 63125530	28-05-88
EP-A-0404027	27-12-90	JP-A- 3021666 CA-A- 2019168 US-A- 5073593	30-01-91 19-12-91 17-12-91
EP-A-0463431	02-01-92	AU-A- 7820791 CA-A- 2043282	12-12-91 08-12-91
EP-A-0200916	12-11-86	AU-B- 581071 AU-A- 5552086 CA-A- 1260795 JP-A- 61230733 US-A- 4788001	09-02-89 22-01-87 26-09-89 15-10-86 29-11-88
EP-A-0270898	15-06-88	US-A- 4762640 AU-B- 591821 AU-A- 8240287 CA-A- 1298528 DE-A- 3775732 JP-A- 63162006	09-08-88 14-12-89 16-06-88 07-04-92 13-02-92 05-07-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 93/01026

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C08J3/03 C08J3/05 //C08L83:04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 5 C08J C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US,A,4 814 376 (TANAKA M. ET AL) 21 Mars 1989 voir revendications 1,3-5,14 voir colonne 4, ligne 41 - colonne 5, ligne 48 voir colonne 5, ligne 67 - colonne 6, ligne 52 voir colonne 6, ligne 66 - colonne 7, ligne 8 voir exemples 1,7; tableau 1 ---	1-3,8
X	EP,A,0 404 027 (DOW CORNING TORAY SILICONE COMPANY, LTD.) 27 Décembre 1990 voir revendication 1 exemple 3; exemple comparatif 6; tableau 3 voir page 4, ligne 9 - ligne 18 voir page 4, ligne 45 - page 5, ligne 1 --- -/--	1-3,8

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 Décembre 1993

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29 12 93

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 93/01026

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 463 431 (DOW CORNING CORPORATION) 2 Janvier 1992 cité dans la demande voir revendications voir page 5, ligne 30 - ligne 58 voir page 6, ligne 10 - ligne 14 voir page 6, ligne 23 - ligne 25 ---	1-3,8, 10,11
A	EP,A,0 200 916 (DOW CORNING CORPORATION) 12 Novembre 1986 voir revendications 1,2 voir page 4, ligne 29 - page 5, ligne 7 voir page 5, ligne 26 - page 6, ligne 1 voir page 10, ligne 33 - page 11, ligne 12 voir page 11, ligne 28 - ligne 33 ---	1
A	EP,A,0 270 898 (DOW CORNING CORPORATION) 15 Juin 1988 voir revendication 1 voir page 6, ligne 6 - ligne 22 voir exemple 2 -----	1-3

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 93/01026

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4814376	21-03-89	JP-A- 63125530	28-05-88
EP-A-0404027	27-12-90	JP-A- 3021666 CA-A- 2019168 US-A- 5073593	30-01-91 19-12-91 17-12-91
EP-A-0463431	02-01-92	AU-A- 7820791 CA-A- 2043282	12-12-91 08-12-91
EP-A-0200916	12-11-86	AU-B- 581071 AU-A- 5552086 CA-A- 1260795 JP-A- 61230733 US-A- 4788001	09-02-89 22-01-87 26-09-89 15-10-86 29-11-88
EP-A-0270898	15-06-88	US-A- 4762640 AU-B- 591821 AU-A- 8240287 CA-A- 1298528 DE-A- 3775732 JP-A- 63162006	09-08-88 14-12-89 16-06-88 07-04-92 13-02-92 05-07-88