

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 142 671**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②1 N° d'enregistrement national : **22 12818**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/87** (2023.01), A 61 K 8/81, 8/34, 8/35,  
A 61 Q 1/10, 1/02

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 06.12.22.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 07.06.24 Bulletin 24/23.

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)** : BOULARAS Mohamed et ABE Hiroko.

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

⑦4 **Mandataire(s)** : Lavoix.

⑤4 **COMPOSITION PRÉSENTANT UNE STABILITÉ ACCRUE.**

⑤7 **COMPOSITION PRÉSENTANT UNE STABILITÉ ACCRUE**

La présente invention concerne une composition comprenant : (a) au moins un pigment ; (b) au moins un copolymère acrylique d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés ; (c) au moins un polyuréthane, et (d) de l'eau, le rapport pondéral des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c)/la quantité de pigment(s) (a) étant supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2,0, et plus préférentiellement supérieur ou égal à 2,5, et le pigment (a) étant du noir de carbone. La composition selon la présente invention est stable au fil du temps à température ambiante, voire à haute température.

Figure pour l'abrégié : néant

FR 3 142 671 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : COMPOSITION PRÉSENTANT UNE STABILITÉ ACCRUE**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention concerne une composition adaptée à une substance kératinique, de préférence une composition cosmétique, plus préférentiellement une composition cosmétique de maquillage, et en particulier un eye-liner, ainsi qu'un procédé qui se rapporte à la composition.

#### **ART ANTÉRIEUR**

[0002] Il existe des compositions cosmétiques destinées au maquillage d'une substance kératinique telle que la peau et la surface d'une muqueuse, en particulier des produits de maquillage pour les yeux, par exemple les eye-liners, en particulier sous forme de crayons.

[0003] En général, ces compositions cosmétiques sont requises pour camoufler, par exemple, la couleur de peau d'origine à des fins de maquillage, et il est préférable que ce camouflage puisse durer longtemps.

[0004] WO 2020/004239 divulgue une composition qui convient aux eye-liners et qui comprend du noir de carbone ainsi que des copolymères filmogènes spécifiques, ce qui permet d'offrir des effets de camouflage durables.

#### **DIVULGATION DE L'INVENTION**

[0005] Par ailleurs, il subsiste un besoin d'une composition améliorée qui possède une stabilité accrue, telle que la stabilité de la viscosité, au fil du temps, en particulier à haute température.

[0006] Un objectif de la présente invention est de fournir une composition qui est stable au fil du temps, même à haute température et qui convient aux eye-liners.

[0007] L'objectif ci-dessus peut être atteint par une composition comprenant :

[0008] (a) au moins un pigment ;

[0009] (b) au moins un copolymère acrylique d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés ;

[0010] (c) au moins un polyuréthane ; et

[0011] (d) de l'eau

[0012] dans laquelle

[0013] le rapport pondéral (des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c))/la quantité de pigment(s) (a) est supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2,0 et, plus préférentiellement supérieur ou égal à 2,5, et

[0014] le pigment (a) est du noir de carbone.

- [0015] La quantité de pigment (a) dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % à 30 % en poids, de préférence de 3 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement, de 5 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0016] Les esters d'acide (méth)acrylique pour le copolymère acrylique (b) peuvent être choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle avec un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, les (méth)acrylates d'aryle avec un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> et les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle avec un radical hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.
- [0017] La quantité de copolymère acrylique (b) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,001 % à 30 % en poids, de préférence de 0,01 % à 20 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0018] Le polyuréthane (c) peut comprendre au moins une fraction d'urée.
- [0019] Le polyuréthane (c) peut comprendre au moins une fraction de polysiloxane.
- [0020] Le polyuréthane (c) peut être choisi dans le groupe composé du polyuréthane-6, du polyuréthane-35, du polyuréthane-93, du polyuréthane-99 et d'un mélange associé.
- [0021] La quantité de polyuréthane(s) (c) dans la composition selon la présente invention peut être de 1 % à 40 % en poids, de préférence de 5 % à 35 % en poids et, plus préférentiellement, de 10 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0022] Le rapport pondéral de la quantité de polyuréthane(s) (c)/la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) peut être supérieur ou égal à 4, de préférence supérieur ou égal à 6 et, plus préférentiellement, supérieur ou égal à 8.
- [0023] Le copolymère acrylique (b) et/ou le polyuréthane (c) peu(ven)t se présenter sous forme de particules.
- [0024] La quantité d'eau (d) dans la composition selon la présente invention peut être de 10 % à 60 % en poids, de préférence de 20 % à 50 % en poids et, plus préférentiellement, de 25 % à 47 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0025] La composition selon la présente invention peut comprendre au moins un tensioactif en une quantité inférieure ou égale à 0,5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,3 % en poids et, plus préférentiellement, inférieure ou égale à 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition, ou la composition selon la présente invention peut ne pas comprendre de tensioactif.
- [0026] La composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique, de préférence, une composition pour le maquillage et, plus préférentiellement, une composition d'eye-liner.
- [0027] Un autre aspect de la présente invention concerne un processus cosmétique pour maquiller une substance kératinique, comprenant l'étape consistant à appliquer sur la matière kératinique la composition selon la présente invention.

## Meilleur mode de réalisation de l'invention

- [0028] Après des recherches minutieuses, les inventeurs ont découvert qu'il est possible de fournir une composition qui est stable au fil du temps, même à haute température, et convenant aux eye-liners.
- [0029] Ainsi, la composition selon la présente invention est une composition comprenant :
- [0030] (a) au moins un pigment ;
- [0031] (b) au moins un copolymère acrylique d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés ;
- [0032] (c) au moins un polyuréthane ; et
- [0033] (d) de l'eau,
- [0034] dans laquelle
- [0035] le rapport pondéral (des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c))/la quantité de pigment(s) (a) est supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2,0 et, plus préférentiellement, supérieur ou égal à 2,5, et
- [0036] le pigment (a) est du noir de carbone.
- [0037] La composition selon la présente invention est stable au fil du temps à température ambiante, voire à haute température. Par exemple, la viscosité de la composition selon la présente invention est stable au fil du temps, même à haute température.
- [0038] La composition selon la présente invention est adaptée aux eye-liners. Par exemple, si la composition selon la présente invention est utilisée comme eye-liner, la quantité d'eye-liner déposée à partir d'un dispositif cosmétique tel qu'un distributeur ou un emballage de type stylo liquide peut être stable au fil du temps, même à haute température. La stabilité de la quantité déposée peut refléter la stabilité d'un mélange du pigment (a), du copolymère acrylique (b) et du polyuréthane (c), sans provoquer d'obstruction dans le dispositif cosmétique.
- [0039] La composition selon la présente invention présente par conséquent une excellente facilité d'utilisation.
- [0040] La composition selon la présente invention peut également procurer à une substance kératinique, telle que la peau et la surface d'une muqueuse, d'excellents effets ou propriétés cosmétiques, tels que de bons effets de camouflage de la couleur et des effets de maquillage durables, contre le sébum ou l'eau provenant par exemple, de la sueur ou de la pluie.
- [0041] La composition et le processus selon la présente invention seront chacun décrits de manière détaillée dans ce qui suit.
- [0042] Composition
- [0043] (Pigment)
- [0044] La composition selon la présente invention comprend (a) au moins un pigment. Si au

moins deux pigments sont utilisés, ils peuvent être identiques ou différents.

[0045] Selon la présente invention, le pigment (a) est du noir de carbone.

[0046] La quantité de pigment(s) (a) dans la composition selon la présente invention peut être supérieure ou égale à 1 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 3 % en poids, et, plus préférentiellement, supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0047] Par ailleurs, la quantité de pigment(s) (a) dans la composition selon la présente invention peut être inférieure ou égale à 30 % en poids, de préférence, inférieure ou égale à 20 % en poids et, plus préférentiellement, inférieure ou égale à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0048] Par conséquent, la quantité de pigment(s) (a) dans la composition selon la présente invention peut aller de 1 % à 30 % en poids, de préférence, de 3 % à 20 % en poids et, plus préférentiellement, de 5 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0049] Il est préférable d'utiliser le(s) pigment(s) (a) sous la forme d'une dispersion aqueuse comprenant en outre un dispersant polymère, de préférence le copolymère acrylique (b) tel que décrit ci-dessous.

[0050] (Copolymère acrylique)

[0051] La composition selon la présente invention comprend (b) au moins un copolymère acrylique. Si au moins deux copolymères acryliques sont utilisés, ils peuvent être identiques ou différents.

[0052] Le copolymère acrylique (b) est un copolymère d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés.

[0053] Le copolymère acrylique (b) peut être préparé par copolymérisation d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés.

[0054] Le styrène ou l' $\alpha$ -méthylstyrène n'est pas utilisé comme monomères pour le copolymère acrylique (b). Ainsi, le copolymère acrylique (b) est exempt de motif dérivé du styrène ou de l' $\alpha$ -méthylstyrène.

[0055] Il est préférable que les esters d'acide (méth)acrylique pour le copolymère acrylique (b) soient choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle avec un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, les (méth)acrylates d'aryle avec un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> et les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle avec un radical hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

[0056] Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de cyclohexyle.

[0057] Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle,

l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

- [0058] Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.
- [0059] Les esters d'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.
- [0060] Selon la présente invention, le groupe alkyle des esters peut être fluoré ou perfluoré, à savoir que certains ou tous les atomes d'hydrogène du groupe alkyle sont substitués par des atomes de fluor.
- [0061] Les sels d'acide (méth)acrylique pour le copolymère acrylique (b) peuvent être choisis parmi les sels métalliques ou les sels d'ammonium d'acide (méth)acrylique. Les sels métalliques peuvent être des sels de métal alcalin tels que des sels de sodium ou de potassium, ou des sels de métal alcalino-terreux tels que des sels de magnésium ou des sels de calcium. Les sels d'acide (méth)acrylique pour le copolymère acrylique (b) peuvent être choisis parmi les sels d'ammonium d'acide (méth)acrylique.
- [0062] Le copolymère acrylique (b) peut avoir au moins une fraction ou un groupe ammonium. La fraction ou le groupe ammonium peut être présent(e) en tant que fraction ou groupe sel d'ammonium en tant que groupe latéral, ou peut être présent(e) dans la chaîne principale d'une structure chimique telle que le groupe alkyle des (méth)acrylates d'alkyle.
- [0063] Le copolymère acrylique (b) peut être un copolymère d'au moins un monomère choisi parmi les sels d'ammonium d'acide (méth)acrylique et d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique.
- [0064] Le copolymère acrylique (b) peut être un copolymère d'acrylates d'ammonium tel que Syntran PC5400 et Syntran KL219C commercialisés par Interpolymer.
- [0065] Il peut être préférable que le copolymère acrylique (b) soit un copolymère d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique sans fraction ni groupe ammonium, et d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique sans fraction ni groupe ammonium.
- [0066] Il peut être préférable que le copolymère acrylique (b) soit un copolymère d'acrylates tel que Daitosol 3000SLPN-SD et Daitosol 3000VSD commercialisés par Daito.
- [0067] Il peut être préférable que la composition selon la présente invention comprenne au moins deux copolymères d'acrylates différents. En combinant au moins deux copolymères d'acrylates différents, le pigment (a) qui est du noir de carbone peut être dispersé de manière plus stable dans la composition selon la présente invention. Par exemple, Daitosol 3000SLPN-SD et Daitosol 3000VSD ci-dessus peuvent être combinés selon le rapport de 10:1 à 1:1, de préférence de 3:1 à 1,5:1.
- [0068] Il est préférable que le copolymère acrylique (b) soit un copolymère d'acrylates (nom

INCI).

[0069] Le(s) copolymère(s) acrylique(s) (b) peu(ven)t être de préférence combiné(s), en particulier, au(x) pigment(s) (a). Par exemple, le(s) copolymère(s) acrylique(s) (b) peu(ven)t être utilisé(s) en tant que dispersant(s) du ou des pigment(s) (a).

[0070] Le(s) copolymère(s) acrylique(s) (b) peu(ven)t se présenter sous forme d'une ou plusieurs particules. Les particules peuvent présenter une taille moyenne en volume inférieure ou égale à 100 nm.

[0071] La quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) dans la composition selon la présente invention peut être supérieure ou égale à 0,001 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0,01 % en poids et, plus préférentiellement, supérieure ou égale à 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Il peut être encore plus préférable que la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) dans la composition selon la présente invention soit supérieure ou égale à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0072] Par ailleurs, la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) dans la composition selon la présente invention peut être inférieure ou égale à 30 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 20 % en poids, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Il peut être encore plus préférable que la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) dans la composition selon la présente invention soit inférieure ou égale à 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

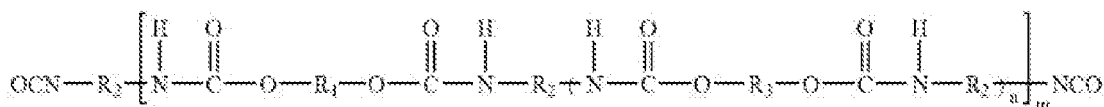
[0073] Par conséquent, la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) dans la composition selon la présente invention peut aller de 0,001 % à 30 % en poids, de préférence, de 0,01 % à 20 % en poids et plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Il peut être encore plus préférable que la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) dans la composition selon la présente invention soit de 1 % à 6 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0074] (Polyuréthane)

[0075] La composition selon la présente invention comprend (c) au moins un polyuréthane. Si au moins deux polyuréthanes sont utilisés, ils peuvent être identiques ou différents.

[0076] Dans un mode de réalisation, le polyuréthane (c) peut comprendre un produit de réaction de (i), (ii) et/ou (iii), défini ci-dessous.

[0077] Le produit de réaction (i) peut être n'importe quel prépolymère selon la formule suivante :



[0078] dans laquelle

- [0079]  $R_1$  est choisi parmi les radicaux bivalents d'un composé fonctionnel dihydroxylé,
- [0080]  $R_2$  est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés d'un polyisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique et
- [0081]  $R_3$  est choisi parmi les radicaux d'un diol de faible poids moléculaire, facultativement substitué par des groupes ioniques,  $n$  allant d'environ 0 à environ 5, et  $m$  étant supérieur à environ 1.
- [0082] Les composés dihydroxylés appropriés pour fournir le radical bivalent  $R_1$  comprennent ceux présentant au moins deux groupes hydroxyle et présentant des masses moléculaires moyennes en nombre allant d'environ 700 à environ 16 000, telles que, par exemple, d'environ 750 à environ 5000. Des exemples non limitatifs des composés de masse moléculaire élevée comprennent les polyols de polyester, les polyols de polyéther, les polyhydroxypolycarbonates, les polyhydroxypolyacétals, les polyhydroxypolyacrylates, les polyhydroxypolyesteramides, les polyhydroxypolyalcadiènes et les polyhydroxypolythioéthers. Dans divers modes de réalisation, des polyols de polyester, des polyols de polyéther et des polyhydroxypolycarbonates peuvent être choisis. Les mélanges de ces composés entrent également dans le champ d'application de la divulgation.
- [0083] Le(s) diol(s) de polyester peu(ven)t être facultativement préparé(s) à partir des acides aliphatique, cycloaliphatique, polycarboxylique ou dicarboxylique aromatiques, ou d'anhydrides associés ; et d'alcools dihydriques tels que les diols choisis parmi les diols aliphatiques, alicycliques ou aromatiques.
- [0084] Les acides dicarboxyliques ou polycarboxyliques aliphatiques peuvent être choisis, par exemple parmi : les acides succinique, fumarique, glutarique, 2,2-diméthylglutarique, adipique, itaconique, pimélique, subérique, azélaïque, sébacique, maléique, malonique, 2,2-diméthylmalonique, nonanedicarboxylique, décanedicarboxylique, dodécanedioïque, 1,3-cyclohexanedicarboxylique, 1,4-cyclo-hexanedicarboxylique, 2,5-norboranedicarboxylique, diglycolique, thiodipropionique, 2,5-naphtalènedicarboxylique, 2,6-naphtalène-idicarboxylique, phtalique, téréphtalique, isophtalique, oxanique, o-phtalique, tétrahydrophtalique, hexahydrophtalique ou trimellitique. Les anhydrides d'acides peuvent, dans d'autres modes de réalisation donnés à titre d'exemples, être choisis parmi un anhydride d'acide o-phtalique, trimellitique ou succinique ou un mélange associé. À titre d'exemple non limitatif uniquement, l'acide dicarboxylique peut être de l'acide adipique.
- [0085] Les alcools dihydriques peuvent être par exemple choisis parmi l'éthanediol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le triméthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le 1,2-propanediol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, le tétrapropylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,3-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol,



le 1,4-dihydroxycyclohexane, le 1,4-diméthylolcyclohexane, le cyclohexanedi-méthanol, le 1,8-octanediol, le 1,10-décanediol, le 1,12-dodécanediol, le néopentyl glycol et des mélanges associés. Les composés dihydroxylés cycloaliphatiques et/ou aromatiques peuvent également convenir en tant qu'alcool(s) dihydrique(s) pour la préparation du ou des polyol(s) de polyester.

- [0086] Les diols de polyester peuvent être également choisis parmi les homopolymères ou les copolymères de lactones, qui sont, dans au moins certains modes de réalisation, obtenus par des réactions d'addition de lactones ou de mélanges de lactones, telles que la butyrolactone, la  $\epsilon$ -caprolactone et/ou la méthyl- $\epsilon$ -caprolactone avec les molécules de départ polyfonctionnelles appropriées, par exemple bifonctionnelles telles que, par exemple, les alcools dihydriques sus-mentionnés. Les polymères d' $\epsilon$ -caprolactone correspondants peuvent être choisis dans au moins certains modes de réalisation.
- [0087] Le polyol de polyester, par ex. le polyester diol, radical  $R_1$ , peut être obtenu par polycondensation d'acides dicarboxyliques, tels que l'acide adipique, avec des polyols, par exemple des diols, tels que l'hexanediol, le néopentyl glycol et des mélanges associés.
- [0088] Les polycarbonates contenant des groupes hydroxyle comprennent ceux connus en tant que tels, comme les produits obtenus par réaction de diols, tels que le (1,3)-propanediol, le (1,4)-butanediol et/ou le (1,6)-hexanediol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol ou le tétraéthylène glycol avec des carbonates de diaryle, par exemple du diphénylcarbonate ou du phosgène.
- [0089] Des polyols de polyéther facultatifs peuvent être obtenus de n'importe quelle manière connue en faisant réagir des composés de départ qui contiennent des atomes d'hydrogène réactifs avec des oxydes d'alkylène, tels que, par exemple, l'oxyde d'éthylène ; l'oxyde de propylène ; l'oxyde de butylène ; l'oxyde de styrène ; le tétrahydrofurane ; ou l'épichlorhydrine, ou avec des mélanges de ces oxydes d'alkylène. Dans au moins certains modes de réalisation, les polyéthers ne contiennent pas plus d'environ 10 % en poids de motifs oxyde d'éthylène. Par exemple, des polyéthers obtenus sans ajout d'oxyde d'éthylène peuvent être choisis.
- [0090] Les polyéthers modifiés avec des polymères de vinyle conviennent également selon divers modes de réalisation de la divulgation. Des produits de ce type peuvent être obtenus par polymérisation, par exemple, de styrène et d'acrylonitrile en présence de polyéthers, par exemple, comme décrit dans les brevets américains n° 3 383 351 ; 3 304 273 ; 3 523 095 ; 3 110 695 ; et le brevet allemand n° 1 152 536.
- [0091] Les polythioéthers qui peuvent être choisis comprennent les produits de condensation obtenus à partir de thiodiglycol en tant que tel et/ou avec d'autres glycols, les acides dicarboxyliques, le formaldéhyde, les acides aminocarboxyliques et/ou les alcools aminés. Les produits obtenus sont soit des polythioéthers mixtes, soit des esters de polythioéthers, soit des amides de polythioéthers, en fonction des co-composants.

- [0092] Les polyacétals facultatifs comprennent, sans toutefois s'y limiter, les composés qui peuvent être préparés à partir d'aldéhydes, par exemple le formaldéhyde, et à partir de glycols, tels que le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 4,4'-(dihydroxy)diphényl-diméthylméthane éthoxylé et le (1,6)-hexanediol. Les polyacétals utiles selon divers modes de réalisation non limitatifs de la divulgation peuvent être également préparés par polymérisation d'acétals cycliques.
- [0093] Les polyhydroxypolyesteramides et les polyamines facultatifs comprennent, par exemple, les produits de condensation principalement linéaires obtenus à partir d'acides carboxyliques polybasiques saturés ou insaturés ou d'anhydrides associés, et à partir d'alcools aminés polyvalents saturés ou insaturés, à partir de diamines ou de polyamines, ainsi que de mélanges associés.
- [0094] Les monomères facultatifs pour la production de polyacrylates ayant une fonctionnalité hydroxyle comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 3-hydroxypropyle, le méthacrylate de 3-hydroxypropyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate de 2-isocyanatoéthyle et le méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle.
- [0095] Des mélanges de composés dihydroxylés peuvent également être choisis.
- [0096] Les polyisocyanates facultatifs pour fournir le radical hydrocarboné  $R_2$  comprennent, par exemple, les diisocyanates organiques ayant une masse moléculaire allant d'environ 100 à environ 1500, par exemple d'environ 112 à environ 1000, ou d'environ 140 à environ 400.
- [0097] Les diisocyanates facultatifs sont ceux choisis parmi la formule générale  $R_2(NCO)_2$ , dans laquelle  $R_2$  représente un groupe hydrocarboné aliphatique divalent comprenant d'environ 4 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné cycloaliphatique divalent comprenant d'environ 5 à 15 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné araliphatique divalent comprenant d'environ 7 à 15 atomes de carbone, ou un groupe hydrocarboné aromatique divalent comprenant d'environ 6 à 15 atomes de carbone. Des exemples de diisocyanates organiques qui peuvent être choisis comprennent, mais sans s'y limiter, le diisocyanate de tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate de dodécaméthylène, le cyclohexane-1,3-diisocyanate et le cyclohexane-1,4-diisocyanate, le 1-isocyanato-3-isocyanato-iméthyl-3,5,5-triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone ou IPDI), le bis(4-isocyanatocyclohexyl)méthane, le 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane et le 1,4-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane et le bis(4-isocyanato-3-méthylcyclohexyl)méthane. Des mélanges de diisocyanates peuvent être également utilisés.
- [0098] Dans au moins certains modes de réalisation, les diisocyanates sont choisis parmi les

diisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques. Par exemple, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le diisocyanate d'isophorone et le diisocyanate de dicyclohexylméthane, ainsi que des mélanges associés peuvent être choisis.

[0099] L'utilisation de diols, par exemple des diols de faible masse moléculaire,  $R_3$ , peut dans au moins certains modes de réalisation, permettre une rigidification de la chaîne polymère. L'expression « diols de faible masse moléculaire » désigne les diols présentant une masse moléculaire allant d'environ 50 à environ 800, par exemple d'environ 60 à 700, ou d'environ 62 à 200. Ils peuvent, dans divers modes de réalisation, contenir des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. Dans certains modes de réalisation donnés à titre d'exemples, les composés contiennent uniquement des groupes aliphatiques. Les diols qui peuvent être choisis peuvent facultativement avoir jusqu'à environ 20 atomes de carbone et peuvent être choisis, par exemple, parmi l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propane-1,2-diol, le propane-1,3-diol, le butane-1,4-diol, le 1,3-butylène glycol, le néopentyl glycol, le butyléthylpropanediol, le cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, l'hexane-1,6-diol, le bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane) et des mélanges associés. Par exemple,  $R_3$  peut être dérivé du néopentyl glycol.

[0100] Les diols de faible masse moléculaire peuvent contenir facultativement des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Des diols de faible masse moléculaire appropriés contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques peuvent être choisis parmi ceux divulgués dans le brevet U.S. n° 3 412 054. Dans divers modes de réalisation, les composés peuvent être choisis parmi l'acide diméthylolbutanoïque (DMBA), l'acide diméthylolpropionique (DMPA) et le caprolactone polyester diol contenant un carboxyle. Si des diols de faible masse moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques sont choisis, ils peuvent être par exemple utilisés dans une quantité telle que moins de 0,30 meq environ de  $-COOH$  est présent par gramme de polyuréthane dans la dispersion de polyuréthane. Dans au moins certains modes de réalisation donnés à titre d'exemples et non limitatifs, les diols de faible masse moléculaire contenant des groupes ioniques ou potentiellement ioniques ne sont pas utilisés.

[0101] Le produit de réaction (ii) peut être choisi parmi au moins un allongeur de chaîne selon la formule suivante :

[0102]  $H_2N-R_4-NH_2$

[0103] dans laquelle

[0104]  $R_4$  est choisi parmi les radicaux alkylène ou oxyde d'alkylène, lesdits radicaux n'étant pas substitués par des groupes ioniques ou potentiellement ioniques.

[0105] Le produit de réaction (ii) peut être facultativement choisi parmi les alkylène-

diamines, par exemple l'hydrazine, l'éthylènediamine, la propylènediamine, la 1,4-butylènediamine et la pipérazine ; et les oxydes d'alkylènediamines telles que le dipropylamine diéthylène glycol (DPA-DEG disponible auprès de Tomah Products, Milton, WI), la 2-méthyl-1,5-pentanediamine (Dytec A disponible auprès de DuPont), l'hexanediamine, l'isophoronediamine et la 4,4-méthylènedi(cyclohexylamine), et la série DPA d'étheramines disponibles auprès de Tomah Products, Milton, WI, comprenant le dipropylamine propylène glycol, le dipropylamine dipropylène glycol, le dipropylamine tripropylène glycol, le dipropylamine poly(propylène glycol), le dipropylamine éthylène glycol, le dipropylamine poly(éthylène glycol), le dipropylamine 1,3-propanediol, le dipropylamine 2-méthyl-1,3-propanediol, le dipropylamine 1,4-butanediol, le dipropylamine 1,3-butandiol, le dipropylamine 1,6-hexanediol et le dipropylamine cyclohexane-1,4-diméthanol et des mélanges associés.

- [0106] Le produit de réaction (iii) peut être choisi parmi au moins un allongeur de chaîne selon la formule suivante :
- [0107]  $H_2N-R_5-NH_2$
- [0108] dans laquelle
- [0109]  $R_5$  est choisi parmi les radicaux alkylène substitués par des groupes ioniques ou potentiellement ioniques. Dans au moins certains modes de réalisation donnés à titre d'exemples, les composés peuvent comprendre un groupe ionique ou potentiellement ionique et deux groupes réactifs à l'isocyanate.
- [0110] Tels qu'utilisés dans la présente, les groupes ioniques ou potentiellement ioniques peuvent comporter des groupes comprenant des groupes ammonium tertiaire ou quaternaire, des groupes convertibles en de tels groupes, des groupes carboxyle, des groupes carboxylate, des groupes acide sulfonique et des groupes sulfonate. Une conversion au moins partielle des groupes convertibles en groupes de sels du type cité peut se dérouler avant ou pendant le mélange avec l'eau. Les composés spécifiques comprennent les diaminosulfonates, tels que, par exemple, le sel de sodium d'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthanesulfonique (AAS) ou le sel de sodium d'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminopropionique.
- [0111] Dans au moins certains modes de réalisation,  $R_5$  représente un radical alkylène substitué par des groupes acide sulfonique ou sulfonate. À titre d'exemple uniquement, le composé est choisi parmi les sels de sodium d'acide N-(2-aminoéthyl)-2-aminoéthanesulfonique.
- [0112] Le polyuréthane peut prendre la forme d'un latex, par exemple une dispersion aqueuse de polyuréthane.
- [0113] À titre d'exemple non limitatif, ces polymères de latex de polyuréthane comprennent, sans toutefois s'y limiter, les dispersions aqueuses de polyuréthane comprenant un produit de réaction d'un prépolymère tel que, par exemple, ceux commercialisés sous

le nom BAYCUSAN® par Bayer tels que, par exemple, BAYCUSAN® C 1000 (nom INCI : Polyuréthane-34), BAYCUSAN® C 1001 (nom INCI : Polyuréthane-34), BAYCUSAN® C 1003 (nom INCI : Polyuréthane-32), BAYCUSAN® C 1004 (nom INCI : Polyuréthane-35) et BAYCUSAN® C 1008 (nom INCI : Polyuréthane-48).

Dans divers modes de réalisation donnés à titre d'exemples, les latex de polyuréthane peuvent être choisis parmi, mais sans s'y limiter, la dispersion aqueuse de polyuréthane d'acide isophtalique/acide adipique/hexylène glycol/néopentyl glycol/acide diméthylpropanoïque/copolymère de diisocyanate d'isophorone (nom INCI : Polyuréthane-1, tel que LUVISET® P.U.R, BASF), une dispersion polycarbonate/polyuréthane, le polyuréthane aliphatique et une dispersion polyester/polyuréthane aliphatique (tel que la série NeoReZ®, DSM, par exemple NeoRez® R989 et NeoRez® R-2202).

- [0114] Il peut être préférable que le polyuréthane (c) comprenne au moins une fraction d'urée.
- [0115] Dans un autre mode de réalisation, le polyuréthane (c) peut être un polymère de polyuréthane/urée composé de polyols de polyester à base d'acide succinique.
- [0116] Les polymères de polyuréthane/urée peuvent être composés au moins des composants suivants :
- [0117] a) de 5 à 40 % en poids d'au moins un polyisocyanate aliphatique ou aromatique présentant une fonctionnalité  $\geq 2$ ,
- [0118] b) de 40 à 90 % en poids d'au moins un polyol de polyester, ayant une fonctionnalité  $\geq 2$  et une masse molaire  $M_n$  de 400 à 8000 g/mol, composé d'acide succinique et d'au moins un composé dihydroxylé dont le squelette de carbone contient de 2 à 12 atomes de carbone,
- [0119] c) de 0,1 à 5 % en poids d'au moins un composé réactif à l'isocyanate présentant une fonctionnalité  $\geq 2$  qui contient des groupes potentiellement ioniques,
- [0120] d) de 0,1 à 17 % en poids d'au moins une polyamine présentant une masse molaire  $M_n$  de 32 à 400 g/mol et une fonctionnalité de 1 à 3,
- [0121] e) facultativement de 0 à 15 % en poids d'au moins un agent hydrophilisant non ionique, réactif à l'isocyanate,
- [0122] f) facultativement de 0 à 7,0 % en poids d'au moins un composé polyhydroxylé présentant une masse molaire  $M_n < 400$  g/mol et une fonctionnalité de 2 à 4, et
- [0123] g) facultativement de 0 à 8,0 % en poids d'au moins un agent neutralisant pour neutraliser les groupes potentiellement ioniques du composant c),
- [0124] dans laquelle
- [0125] la somme des composants a) à g) est inférieure ou égale à 100 % en poids, et
- [0126] au moins 50 % en poids des composants utilisés pour composer les polymères de polyuréthane/urée, en particulier des composants a) à g), proviennent de sources renouvelables conformément à la norme ISO 16128-1:2016, partie 1.

- [0127] L'expression « dérivée de sources renouvelables » selon la présente invention signifie que pour la matière respective, une source de matière est choisie lorsque plus de 90 % en poids, ou de préférence lorsque plus de 95 % en poids, ou de préférence lorsque plus de 99 % en poids de la matière désignée comme « dérivée de sources renouvelables » sont issus de végétaux ou d'un processus de fermentation, où seuls les organismes vivants et les végétaux sont impliqués dans le processus de fermentation pour former la source renouvelable. La base de la définition de l'origine naturelle de ces composants se trouve également dans la norme ISO 16128-1:2016, partie 1, page 2.
- [0128] La préférence peut être donnée aux polymères de polyuréthane/urée composés au moins
- [0129] a) de 7,5 à 40 % en poids d'au moins un polyisocyanate aliphatique ou aromatique présentant une fonctionnalité  $\geq 2$ ,
- [0130] b) de 45 à 85 % en poids d'au moins un polyol de polyester présentant une fonctionnalité  $\geq 2$  et une masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  de 400 à 8000 g/mol, composé d'acide succinique et d'au moins deux composés dihydroxylés différents dont le squelette de carbone contient de 2 à 12 atomes de carbone,
- [0131] c) de 0,4 à 4,5 % en poids d'au moins un composé réactif à l'isocyanate présentant une fonctionnalité  $\geq 2$  qui contient des groupes potentiellement ioniques,
- [0132] d) de 0,25 à 15 % en poids d'au moins une polyamine présentant une masse molaire de 32 à 400 g/mol et une fonctionnalité de 1 à 3,
- [0133] e) facultativement de 0 à 15 % en poids d'au moins un agent hydrophilisant non ionique, réactif à l'isocyanate,
- [0134] f) facultativement de 0 à 7,0 % en poids d'au moins un composé polyhydroxylé ayant une masse molaire  $n < 400$  g/mol et une fonctionnalité de 2 à 4, et
- [0135] g) facultativement de 0 à 8,0 % en poids d'au moins un agent neutralisant pour neutraliser les groupes potentiellement ioniques du composant c),
- [0136] dans laquelle
- [0137] la somme des composants a) à g) est inférieure ou égale à 100 % en poids.
- [0138] Une préférence particulière peut être accordée aux polymères de polyuréthane/urée composés
- [0139] a) de 10 à 30 % en poids d'au moins un polyisocyanate aliphatique ou aromatique présentant une fonctionnalité  $\geq 2$ ,
- [0140] b) de 50 à 80 % en poids d'au moins un polyol de polyester présentant une fonctionnalité  $\geq 2$  et une masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  de 400 à 8000 g/mol, composé d'acide succinique et d'au moins deux composés dihydroxylés différents dont le squelette de carbone contient de 2 à 12 atomes de carbone,
- [0141] c) de 0,75 à 4,0 % en poids d'au moins un composé réactif à l'isocyanate présentant une fonctionnalité  $\geq 2$  qui contient des groupes potentiellement ioniques,

- [0142] d) de 0,7 à 12 % en poids d'au moins une polyamine présentant une masse molaire de 32 à 400 g/mol et une fonctionnalité de 1 à 3,
- [0143] e) facultativement de 0 à 15 % en poids d'au moins un agent hydrophilisant non ionique, réactif à l'isocyanate,
- [0144] f) facultativement de 0 à 7,0 % en poids d'au moins un composé polyhydroxylé présentant une masse molaire < 400 g/mol et une fonctionnalité de 2 à 4, et
- [0145] g) facultativement de 0 à 8,0 % en poids d'au moins un agent neutralisant pour neutraliser les groupes potentiellement ioniques du composant c),
- [0146] dans laquelle
- [0147] la somme des composants a) à g) est inférieure ou égale à 100 % en poids.
- [0148] La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  des polyols de polyester peut être déterminée par chromatographie par perméation de gel par rapport à un étalon de polystyrène dans le tétrahydrofurane à 23 °C.
- [0149] Le polyol de polyester utilisé pour la présente invention peut présenter une température de transition vitreuse  $T_g$  dans la plage de -80 °C à 0 °C, en particulier de préférence dans la plage de -70 °C à -10 °C, déterminée par mesure DSC selon la norme DIN 65467 à une vitesse de chauffage de 20 K/minute.
- [0150] Les polyisocyanates a) appropriés sont les polyisocyanates aromatiques, arali-phatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques connus en soi de l'Homme du métier. Les polyisocyanates a) appropriés sont, par exemple, le diisocyanate de 1,4-butylène, le diisocyanate de 1,5-pentaméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène (HDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate de 2,2,4- et/ou de 2,4,4-triméthylhexaméthylène, les bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)méthanés isomériques ou des mélanges associés de n'importe quelle teneur en isomère, le diisocyanate de 1,4-cyclohexylène, le diisocyanate de 1,4-phénylène, le diisocyanate de 2,4- et/ou de 2,6-toluène ou le diisocyanate de 2,4- et/ou de 2,6-toluène, le diisocyanate de 1,5-naphtalène, le diisocyanate de 2,4'- ou de 4,4'-diphénylméthane, les 1,3- et 1,4-bis(2-isocyanato-prop-2-yl)benzènes (TMXDI), le 1,3-bis(isocyanatométhyl)benzène (XDI), les (S)-alkyl-2,6-diisocyanatohexanoates ou les (L)-alkyl-2,6-diisocyanatohexanoates.
- [0151] L'utilisation proportionnelle de polyisocyanates présentant une fonctionnalité > 2 est également possible. Ceux-ci comprennent les diisocyanates modifiés présentant une structure urétdione, isocyanurate, uréthane, allophanate, biuret, iminoxadiazinedione et/ou oxadiazinetrione, ainsi que les polyisocyanates non modifiés présentant plus de 2 groupes NCO par molécule, par exemple le diisocyanate de 4-isocyanatométhyl-1,8-octane (triisocyanate de nonane) ou le triphénylméthane-4,4',4"-triisocyanate.
- [0152] La préférence peut être accordée aux polyisocyanates ou aux mélanges de polyiso-

cyanates du type susmentionné présentant uniquement des groupes isocyanate liés par liaison aliphatique et/ou cycloaliphatique présentant une fonctionnalité moyenne de 2 à 4, de préférence de 2 à 2,6 et de manière particulièrement préférée de 2 à 2,4.

- [0153] Les polyols de polyester qui peuvent être utilisés comme composé b) peuvent présenter une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  de 400 à 8000 g/mol, de préférence de 400 à 6000 g/mol et de particulièrement préférée de 400 à 3000 g/mol. La masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  des polyols de polyester peut être déterminée par chromatographie par perméation de gel par rapport à un étalon de polystyrène dans du tétrahydrofurane à 23 °C. Leur nombre d'hydroxyles selon la norme DIN ISO 4629 peut être compris entre 22 et 400 mg KOH/g, de préférence entre 30 et 300 mg KOH/g et, en particulier, entre 40 et 250 mg KOH/g, et ils peuvent présenter une fonctionnalité OH de 1 à 6, de préférence entre 1,5 et 4,0, et de manière particulièrement préférée entre 1,9 et 2,1.
- [0154] Les polyols de polyester b) peuvent être préparés selon l'état de la technique, de préférence par polycondensation à partir d'acide succinique, d'anhydride succinique et/ou d'esters d'acide succinique avec deux composés dihydroxylés différents présentant des masses molaires de 62 à 300 g/mol, présentant de 2 à 12 atomes de carbone et des fonctionnalités d'au moins 2, qui peuvent être ramifiés ou non et dont les groupes hydroxyle sont primaires ou secondaires. Les composés dihydroxylés peuvent également contenir des groupes éther. De préférence, les composés dihydroxylés peuvent être choisis dans le groupe consistant en l'éthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 2,3-butanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 1,5-pentanediol, le néopentyl glycol, le 1,6-hexanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 1,8-octanediol, le 1,10-décaneediol, le 1,2-dodécaneediol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol et les oligotétrahydrofuranes présentant des groupes terminaux hydroxyle. De manière particulièrement préférée, les deux composés dihydroxylés peuvent être choisis parmi les diols ayant un squelette de carbone de trois à six atomes de carbone, de manière préférée entre toutes dans le groupe constitué de l'hexaneediol, du néopentyl glycol et du 1,3-propanediol. La préparation des polyols de polyester b) peut être effectuée selon l'état de la technique à haute température dans la plage de 150 à 250 °C et avec l'application d'un vide de 1 à 100 mbar et/ou sous un flux d'azote, facultativement à l'aide d'un catalyseur d'estérification ou de transestérification, la réaction étant terminée de façon que l'indice d'acide selon la norme DIN EN ISO 2114 soit inférieure à une valeur de 5 mg KOH/g.
- [0155] L'acide succinique pour la préparation du composant b) peut être obtenu à partir de sources régénératrices et renouvelables, le processus de préparation se déroulant fréquemment via un processus de fermentation de l'amidon ou de la biomasse, comme



indiqué, par exemple, in DE 10 2008 051727 A1 et DE 10 2007 019184. De préférence, au moins 50 % en poids de l'acide succinique sont basés sur des sources renouvelables. En outre ou en complément, au moins une partie du ou des composé(s) dihydroxylé(s) du composant b) pourrait être issue de sources renouvelables et augmenter ainsi la fraction de carbone qui provient de sources renouvelables du polymère de polyuréthane/urée pour la présente invention. De préférence, au moins un composant b) de composés dihydroxylés peut être choisi parmi le 1,4-butanediol, le 1,3-propanediol, l'isopropanediol, le 1,6-hexanediol, l'éthylène glycol, qui sont issus de sources renouvelables ou de mélanges d'au moins deux d'entre eux.

[0156] Le composant c) contient des groupes potentiellement ioniques qui peuvent être de nature cationique ou anionique. Les composés présentant une action de dispersion cationique, anionique ou non ionique sont ceux qui contiennent, par exemple, des groupes sulfonium, ammonium, phosphonium, carboxylate, sulfonate, phosphonate ou des groupes qui peuvent être convertis en les groupes susmentionnés par formation de sel (groupes potentiellement ioniques) ou en des groupes polyéther et peuvent être incorporés dans les macromolécules par les groupes réactifs à l'isocyanate présents. Les groupes hydroxyle et amine sont les groupes réactifs à l'isocyanate qui conviennent le mieux.

[0157] Les composés ioniques ou potentiellement ioniques c) adaptés sont, par exemple, les acides mono- et dihydroxycarboxyliques, les acides mono- et diaminocarboxyliques, les acides mono- et dihydroxysulfoniques, les acides mono- et diaminosulfoniques ainsi que les acides mono- et dihydroxyphosphoniques ou les acides mono- et diamino-phosphoniques et leurs sels, tels que l'acide diméthylolpropionique, l'acide diméthylolbutyrique, l'acide hydroxypivalique, la N-(2-aminoéthyl)- $\beta$ -alanine, l'acide 2-(2-amino-éthylamino)-éthanesulfonique, l'acide éthylènediamine-propyl- ou -butylsulfonique, l'acide 1,2 ou 1,3-propylènediamine-éthylsulfonique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide glycolique, l'acide lactique, la glycine, l'alanine, la taurine, la lysine, l'acide 3,5-diaminobenzoïque, un produit d'addition d'IPDI et d'acide acrylique (EP-A 0 916 647, Exemple 1) et ses sels alcalins et/ou d'ammonium ; l'adduit de bisulfite de sodium avec du 2-butène-1,4-diol, du polyéther sulfonate, l'adduit propoxylé de 2-butènediol et de NaHSO<sub>3</sub>, décrits, par exemple, in DE-A 2 446 440 (pages 5 à 9, formules I à III), ainsi que les motifs structuraux qui peuvent être convertis en groupes cationiques, tels que la N-méthyl-diéthanolamine en tant que composants allongeurs de chaîne hydrophiles. Les composés ioniques ou potentiellement ioniques préférés sont ceux qui présentent des groupes carboxyle ou carboxylate et/ou sulfonate et/ou ammonium et qui présentent une fonctionnalité de 1,9 à 2,1. Les composés ioniques particulièrement préférés présentent une fonctionnalité amine de 1,9 à 2,1 et contiennent des groupes sulfonate en tant que groupes ioniques

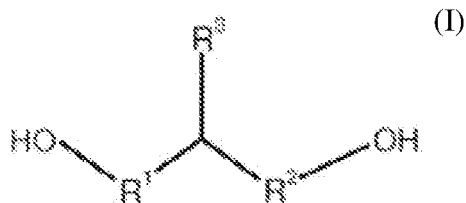
ou potentiellement ioniques, tels que les sels de N-(2-aminoéthyl)- $\beta$ -alanine, d'acide 2-(2-amino-éthylamino)-éthanesulfonique ou du produit d'addition d'IPDI et d'acide acrylique (EP-A 0 916 647, Exemple 1). En outre ou en complément, au moins une partie du composant c) pourrait être issue de sources renouvelables et donc augmenter la fraction de carbone qui provient de sources renouvelables du polymère de polyuréthane/urée pour la présente invention. Des exemples de ces composants c), qui sont issus de sources renouvelables, sont choisis dans le groupe constitué de l'acide malique, de l'acide citrique, de l'acide glycolique, de l'acide lactique, de la glycine, de l'alanine, de la taurine et de la lysine, ou de mélanges d'au moins deux d'entre eux.

[0158] Les polyamines d) utilisées pour l'allongement de chaîne peuvent de préférence présenter une fonctionnalité de 1 à 2 et sont, par exemple, des diamines ou des polyamines ainsi que des hydrazides, par exemple l'éthylènediamine, les 1,2- et 1,3-diaminopropanes, le 1,4-diaminobutane, le 1,6-diaminohexane, l'isophoronediamine, un mélange isomère des 2,2,4- et 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamines, la 2-méthylpentaméthylènediamine, la diéthylènetriamine, les 1,3- et 1,4-xylènediamines, la a,a,a',a'-tétraméthyl-1,3-xylènediamine et la 1,4-xylènediamine et le 4,4-diaminodicyclohexylméthane, la diméthyléthylènediamine, l'hydrazine ou le dihydrazide d'acide adipique.

[0159] On peut considérer que le composant d) comprend en principe également des composés qui contiennent de l'hydrogène actif présentant une réactivité différente vis-à-vis des groupes NCO, tels que des composés qui contiennent, en plus d'un groupe aminé primaire, également des groupes aminés secondaires ou, en plus d'un groupe aminé (primaire ou secondaire), également des groupes OH. Des exemples associés sont les amines primaires/secondaires, telles que le 3-amino-1-méthylaminopropane, le 3-amino-1-éthylaminopropane, le 3-amino-1-cyclohexylaminopropane, le 3-amino-1-méthylaminobutane, également les alcanolamines telles que la N-aminoéthyléthanamine, l'éthanolamine, le 3-aminopropanol ou la néopentanolamine.

[0160] La préférence peut être accordée à la diéthanolamine et/ou à l'hydrazine et/ou à l'isophoronediamine (IPDA) et/ou à l'éthylènediamine. Une préférence particulière peut être accordée à l'hydrazine et/ou à l'isophoronediamine et/ou à l'éthylènediamine. Une préférence toute particulière peut être accordée à un mélange d'hydrazine et d'IPDA.

[0161] Les composés e) appropriés présentant une action hydrophilisante non ionique sont, par exemple, les polyoxyalkylène éthers qui contiennent au moins un groupe hydroxyle ou amino. Ces polyéthers contiennent une quantité allant de 30 % en poids à 100 % en poids de motifs structuraux dérivés de l'oxyde d'éthylène. Il existe des polyéthers linéaires appropriés présentant une fonctionnalité de 1 à 2, mais aussi des composés de la formule (I) suivante :



[0162] dans laquelle

[0163]  $R^1$  et  $R^2$ , indépendamment l'un de l'autre, désignent un radical aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique divalent comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, qui peut être interrompu par des atomes d'oxygène et/ou d'azote, et

[0164]  $R^3$  représente un radical oxyde de polyéthylène à terminaison alcoyle.

[0165] Les composés e) présentant une action hydrophilisante non ionique sont, par exemple, également des alcools monohydriques de polyéther d'oxyde de polyalkylène présentant, en moyenne statistique, de 5 à 70, de préférence de 7 à 55, motifs oxyde d'éthylène par molécule, comme il est possible de les obtenir d'une manière connue en soi par alcoxylation de molécules de départ appropriées (par exemple, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim p. 31-38).

[0166] Les molécules de départ appropriées sont, par exemple, les monoalcools saturés tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, le sec-butanol, les pentanols isomériques, les hexanols, les octanols et les nonanols, le n-décanol, le n-dodécanol, le n-tétradécanol, le n-hexadécanol, le n-octadécanol, le cyclohexanol, les méthylcyclohexanols isomériques ou l'hydroxyméthylcyclohexane, le 3-éthyl-3-hydroxyméthylloxétane ou l'alcool tétrahydrofurfurylique, les éthers monoalkyliques de diéthylène glycol tels que, par exemple, l'éther monobutylique de diéthylène glycol, les alcools insaturés tels que l'alcool allylique, l'alcool 1,1-diméthylallylique ou l'alcool oléique, les alcools aromatiques tels que le phénol, les méthoxyphénols ou les crésols isomères, les alcools araliphatiques tels que l'alcool benzylique, l'alcool anisylique ou l'alcool cinnamique, les monoamines secondaires telles que la diméthylamine, la diéthylamine, la dipropylamine, la diisopropylamine, la dibutylamine, la bis-(2-éthylhexyl)amine, les N-méthyl- et N-éthyl-cyclohexylamines ou la dicyclohexylamine ainsi que des amines secondaires hétérocycliques telles que la morpholine, la pyrrolidine, la pipéridine ou le 1H-pyrazole. Les molécules de départ préférées sont les monoalcools saturés. Une préférence particulière est accordée à l'utilisation de l'éther monobutylique de diéthylène glycol comme molécule de départ.

[0167] Les oxydes d'alkylène adaptés à la réaction d'alcoxylation sont en particulier l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, qui peuvent être utilisés dans la réaction d'alcoxylation dans n'importe quelle séquence souhaitée ou alternativement dans un mélange.

- [0168] La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  des oxydes d'alkylène est de 300 g/mol à 6000 g/mol, de préférence de 500 g/mol à 4000 g/mol et de manière particulièrement préférée de 750 g/mol à 3000 g/mol, avec une fonctionnalité de 1. La masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  des oxydes d'alkylène est déterminée par chromatographie par perméation de gel par rapport à un étalon de polystyrène dans du tétrahydrofurane à 23 °C.
- [0169] Les composés monofonctionnels non ioniquement hydrophilisants e) appropriés de ce type sont, par exemple, les alcoypolyéthylène glycols monofonctionnels tels que, par exemple, les méthoxypolyéthylène glycols (MPEG Carbowax® 2000 ou Methoxy PEG-40, plage de masses moléculaires allant de 1800 à 2200, The Dow Chemical Company), les polyéther monoalkyléthers monofonctionnels tels que, par exemple, LB 25 composé de butanol et d'oxyde d'éthylène ainsi que d'oxyde de propylène, présentant une masse molaire moyenne  $M_n$  de 2250 g/mol provenant de Bayer Material Science, les polyéther amines monofonctionnelles (Jeffamine® M 1000, rapport molaire OP/OE de 3/19 et M 2070, rapport molaire OP/OE de 10/31, Huntsman Corp.).
- [0170] Ils sont de préférence utilisés comme composé e) MPEG Carbowax® 2000, LB 25 ou Jeffamine® M 2070. MPEG Carbowax® 2000 ou LB 25 sont particulièrement préférés.
- [0171] Les polyols f) de faible masse moléculaire qui peuvent être facultativement utilisés dans la formation des résines de polyuréthane entraînent généralement une rigidification et/ou une ramification de la chaîne de polymères. La masse moléculaire est de préférence de 62 à 200 et leur fonctionnalité est de préférence de 2 à 3. Les polyols c) appropriés peuvent contenir des groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. On peut citer ici, par exemple, les polyols de faible masse moléculaire comprenant jusqu'à environ 20 atomes de carbone par molécule, tels que, par exemple, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,3-butylène glycol, le cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 1,6-hexanediol, l'éther dihydroxyéthylique d'hydroquinone, le bisphénol A (2,2-bis(hydroxyphényl)propane), le bisphénol A hydrogéné (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane) et des mélanges associés, ainsi que le triméthylolpropane, le glycérol ou le pentaérythritol. Il est également possible d'utiliser des esters diols tels que, par exemple, l'ester d'acide  $\delta$ -hydroxybutyl- $\delta$ -hydroxy-caproïque, l'ester d'acide  $\omega$ -hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybutyrique, le ( $\beta$ -hydroxyéthyl)ester d'acide adipique ou le bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)ester d'acide téréphtalique. Une préférence particulière est accordée à l'hexanediol et/ou au triméthylolpropane et/ou au butanediol.
- [0172] Les agents neutralisants g) sont facultativement utilisés pour neutraliser les groupes

potentiellement ioniques c) après ou pendant la préparation des prépolymères de polyuréthane à partir de a), b) et c) s'ils ne contiennent pas de groupes amino ainsi que facultativement e) et f), si cela n'a pas déjà été effectué dans les molécules de départ, la formation partielle ou complète de sels des groupes présentant une action de dispersion anionique et/ou cationique. Dans le cas des groupes anioniques, il existe des bases telles que l'ammoniaque, le carbonate d'ammonium ou le carbonate d'hydrogène, la triméthylamine, la triéthylamine, la tributylamine, la diisopropyléthylamine, la diméthyléthanolamine, la diéthyléthanolamine, la triéthanolamine, l'hydroxyde de potassium ou le carbonate de sodium, de préférence la triéthylamine, la triéthanolamine, la diméthyléthanolamine ou la diisopropyléthylamine utilisées à cette fin. La quantité de base est de 50 à 100 %, de préférence de 60 à 90 %, de la quantité de groupes anioniques. Dans le cas des groupes cationiques, on utilise de l'ester diméthylé d'acide sulfurique ou de l'acide succinique. Si seuls des composés non ioniquement hydrophilisés avec des groupes éther sont utilisés, l'étape de neutralisation est omise. La neutralisation peut être également effectuée en même temps que la dispersion si l'eau de dispersion contient déjà l'agent neutralisant.

- [0173] La préparation du polymère de polyuréthane/urée sous la forme d'une dispersion aqueuse peut être effectuée en une ou plusieurs étapes en phase homogène ou, dans le cas d'une réaction en plusieurs étapes, partiellement en phase dispersée. Lorsque la polyaddition a été effectuée totalement ou partiellement, une étape de dispersion, d'émulsification ou de dissolution a lieu. Une autre polyaddition ou modification en phase dispersée est alors facultativement effectuée.
- [0174] Tous les procédés connus de l'art antérieur peuvent être utilisés pour la préparation du polymère de polyuréthane/urée sous la forme d'une dispersion aqueuse, tels que les procédés avec un émulsifiant/une force de cisaillement, à l'acétone, avec un mélange de prépolymères, avec une émulsification à l'état fondu, à la cétimine et avec une dispersion spontanée des matières solides ou des dérivés associés. Vous trouverez un résumé de ces méthodes in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Volume E20, H. Bartl et J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, p. 1671-1682)*. L'émulsification à l'état fondu et le procédé à l'acétone sont préférés. Le procédé à l'acétone est particulièrement préféré.
- [0175] Habituellement, tout ou partie des constituants a) à g) qui ne contiennent pas de groupes amino primaires ou secondaires et un ou plusieurs polyisocyanates a) sont placés dans le réacteur afin de préparer un prépolymère de polyuréthane et, facultativement dilués avec un solvant miscible à l'eau mais inerte vis-à-vis des groupes isocyanate, mais de préférence sans solvant, chauffés à haute température, de préférence dans la plage de 50 à 120 °C.
- [0176] Les solvants appropriés sont, par exemple, l'acétone, la butanone, l'acétate d'éthyle,

le tétrahydrofurane, le dioxane, l'acétonitrile, l'éther diméthylique de dipropylène glycol et la 1-méthyl-2-pyrrolidone, qui peuvent être ajoutés non seulement au début de la préparation, mais aussi ultérieurement, facultativement en portions. L'acétone et la butanone sont préférées. Il est possible d'effectuer la réaction à pression normale ou à haute pression, par exemple au-dessus de la température d'ébullition à pression normale d'un solvant qui est ajouté facultativement, par exemple l'acétone.

- [0177] Les catalyseurs connus pour accélérer la réaction d'addition d'isocyanate, tels que la triéthylamine, le 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octane, le dioctoate d'étain ou le dilaurate de dibutylétain, peuvent être placés dans le réacteur en même temps ou ajoutés ultérieurement. Le dilaurate de dibutylétain est préféré.
- [0178] Tous les composants (a) et/ou b) à f), qui ne contiennent pas de groupes amino primaires ou secondaires, qui n'ont pas été ajoutés au début de la réaction, sont alors mesurés. Le rapport des groupes isocyanate sur les groupes réactifs à l'isocyanate dans la préparation du prépolymère de polyuréthane est de 0,90 à 4,00, de préférence de 1,20 à 3,00, et de manière particulièrement préférée de 1,40 à 2,50. La réaction des composants a) avec b), c), e) et f) est effectuée, sur la base de la quantité totale de groupes réactifs à l'isocyanate, partiellement ou complètement, mais de préférence complètement. Le degré de conversion est généralement contrôlé en suivant la teneur en NCO du mélange réactionnel. À cette fin, il est possible d'effectuer à la fois des mesures spectroscopiques, par exemple des spectres infrarouge ou proche infrarouge, des déterminations de l'indice de réfraction et des analyses chimiques, telles que des titrages, d'échantillons retirés. Les prépolymères de polyuréthane contenant des groupes isocyanate libres sont obtenus sans solvant ni solution. Ensuite, au cours d'une autre étape du procédé, si celle-ci n'a pas encore été effectuée ou n'a été que partiellement effectuée, le prépolymère résultant est dissous à l'aide des solvants susmentionnés.
- [0179] Les éventuels composants à fonction  $\text{NH}_2$  et/ou  $\text{NH}$  c) et d) réagissent ensuite avec les groupes isocyanate restants. Cet allongement ou cette terminaison de chaîne peut être effectué(e) dans des solvants avant la dispersion, pendant la dispersion ou dans l'eau après la dispersion. De préférence, l'allongement de chaîne est effectué avant la dispersion dans l'eau.
- [0180] Le degré d'allongement de chaîne, c'est-à-dire le rapport équivalent entre les groupes réagissant à NCO des composés utilisés pour l'allongement de chaîne et les groupes NCO libres du prépolymère est de 40 à 100 %, de préférence de 60 à 100 %, de manière particulièrement préférée de 70 à 100 %.
- [0181] Les composants aminés c) et d), facultativement en solution dans l'eau ou dans un solvant, peuvent être utilisés dans le procédé individuellement ou dans des mélanges, toute séquence d'ajout étant en principe possible.

- [0182] Lorsque de l'eau ou des solvants organiques sont utilisés simultanément comme diluants, la teneur en diluant est de préférence comprise entre 70 et 95 % en poids.
- [0183] La préparation du polymère de polyuréthane/urée sous la forme d'une dispersion aqueuse à partir des prépolymères peut être effectuée après l'allongement de chaîne. À cette fin, le polymère de polyuréthane dissous et à chaîne allongée est introduit dans l'eau de dispersion, facultativement avec un cisaillement prononcé, tel que, par exemple, une agitation vigoureuse, ou à l'inverse, l'eau de dispersion est agitée dans les solutions polymères. De préférence, l'eau est ajoutée au prépolymère dissous.
- [0184] Le solvant encore contenu dans les dispersions après l'étape de dispersion est généralement éliminé par la suite par distillation. L'élimination pendant la dispersion est également possible.
- [0185] La teneur en matières solides du polymère de polyuréthane/urée sous forme de dispersion aqueuse peut être de 20 à 70 % en poids, de préférence de 30 à 65 % en poids et, de manière particulièrement préférée de 32 à 62 % en poids.
- [0186] Selon un mode de réalisation préféré, le composant b) comprend le produit de réaction d'acide succinique avec au moins un composé dihydroxylé dont le squelette de carbone contient 2 à 12 atomes de carbone et l'acide succinique est dérivé de sources renouvelables.
- [0187] Selon un mode de réalisation préféré, le composé dihydroxylé comprend du 1,4-butanediol ou du 1,3-propanediol ou les deux, qui sont dérivés de sources renouvelables. Selon un mode de réalisation préféré, les polymères de polyuréthane/urée peuvent être composés de 45 à 85 % en poids, ou de préférence de 50 à 80 % en poids d'au moins un polyol de polyester présentant une fonctionnalité  $\geq 2$  et une masse molaire  $M_n$  de 400 à 8000 g/mol, ou de préférence de 500 à 6000 g/mol, ou de préférence de 600 à 3000 g/mol composé d'acide succinique et d'au moins deux composés dihydroxylés différents dont le squelette de carbone contient de 2 à 12 atomes de carbone.
- [0188] Selon un mode de réalisation préféré, les polymères de polyuréthane/urée peuvent être composés de 7,5 à 35 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids, ou de préférence de 15 à 25 % en poids d'au moins un polyisocyanate aromatique ou aliphatique, de préférence d'un polyisocyanate aliphatique. De préférence, le polyisocyanate est l'un des polyisocyanates aliphatiques cités précédemment, notamment de préférence le HDI ou l'IPDI.
- [0189] Selon un mode de réalisation préféré, les polymères de polyuréthane/urée peuvent être composés de 0,5 à 4,5 % en poids, ou de préférence de 0,75 à 4,0 % en poids d'au moins un composé réactif à l'isocyanate présentant une fonctionnalité  $\geq 2$  qui contient des groupes potentiellement ioniques.
- [0190] Selon un mode de réalisation préféré, les polymères de polyuréthane/urée peuvent

être composés de 0,25 à 15,0 % en poids, de préférence de 0,7 à 12 % en poids d'au moins une polyamine présentant une masse molaire Mn de 32 à 400 g/mol et une fonctionnalité de 1 à 3, de préférence de 1,5 à 2,5.

[0191] Selon un mode de réalisation préféré, le polyol de polyester peut présenter une température de transition vitreuse Tg dans la plage de -80 °C à 0 °C, déterminée par mesure DSC selon la norme DIN 65467 à une vitesse de chauffage de 20 K/minute.

[0192] À titre d'exemples du polymère de polyuréthane/urée, on peut citer le polyuréthane-93 (par exemple, Baycusan® eco E1000 tels que ceux commercialisés par Covestro), le polyuréthane-99 et un mélange associé.

[0193] Il peut être également préférable que le polyuréthane (c) comprenne au moins une fraction de polysiloxane.

[0194] Dans un autre mode de réalisation, le polyuréthane c) peut être un copolymère séquencé de polysiloxane/polyuréthane.

[0195] Le copolymère séquencé de polysiloxane/polyuréthane peut comprendre un motif répétitif de la formule suivante (II) :

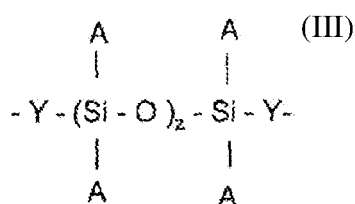
[0196] -O-P-O-CO-NH-R-NH-CO- (II)

[0197] dans laquelle :

[0198] P est un segment de polysiloxane, et

[0199] R est un groupe divalent choisi parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, les groupes hydrocarbonés cycloaliphatiques en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, et les groupes hydrocarbonés aromatiques en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, par exemple, les groupes alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, les groupes alkylène en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, les groupes cycloalkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, et des combinaisons associées, ces groupes étant facultativement substitués.

[0200] Dans un autre mode de réalisation, le segment de polysiloxane P peut être choisi parmi ceux de la formule suivante (III) :



[0201] dans laquelle :

[0202] les groupes A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes aromatiques et les groupes hydrocarbonés monovalents en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> exempts ou sensiblement exempts d'insaturation éthylénique,

[0203] Y est un groupe hydrocarboné divalent, et

[0204] z est un nombre entier choisi de façon que la masse moléculaire moyenne en poids du segment de polysiloxane aille de 300 à 10 000.

[0205] Dans un autre mode de réalisation, le groupe divalent Y peut être choisi parmi les



groupes alkylène de formule  $-(CH_2)_a-$  dans laquelle  $a$  est un entier allant de 1 à 10.

- [0206] Les groupes A peuvent être choisis, par exemple, parmi les groupes alkyle en  $C_{1-8}$ , tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle et octyle ; les groupes cycloalkyle en  $C_{3-8}$  tels que les groupes cyclohexyle ; les groupes aryle en  $C_{6-10}$ , tels que le groupe phényle ; les groupes arylalkyle en  $C_{7-10}$ , tels que les groupes benzyle et phényléthyle et les groupes tolyle et xylyle.
- [0207] Des exemples non limitatifs de polyuréthanes non associatifs comprennent le copolymère d'acide diméthylolpropionique/diisocyanate d'isophorone/néopentyl glycol/polyesterdiols (également connu sous le nom de polyuréthane-1, nom INCI) commercialisé sous le nom commercial Luviset® PUR par BASF et le copolymère d'acide diméthylolpropionique/diisocyanate d'isophorone/néopentyl glycol/polyesterdiols/silicone diamine (également connu sous le nom de polyuréthane-6, nom INCI) commercialisé sous le nom commercial Luviset® Si PUR A par BASF.
- [0208] Le polyuréthane (c) peut être utilisé sous une forme non neutralisée et donc non ionique.
- [0209] Le polyuréthane (c) peut prendre la forme d'une ou de plusieurs particules. Les particules peuvent présenter une taille moyenne en volume inférieure ou égale à 100 nm.
- [0210] Il est préférable de choisir le polyuréthane (c) dans le groupe constitué du polyuréthane-6, du polyuréthane-35, du polyuréthane-93, du polyuréthane-99 et d'un mélange associé.
- [0211] La quantité de polyuréthane(s) (c) dans la composition selon la présente invention peut être supérieure ou égale à 1 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 5 % en poids et plus préférentiellement supérieure ou égale à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0212] Par ailleurs, la quantité de polyuréthane(s) (c) dans la composition selon la présente invention peut être inférieure ou égale à 40 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 35 % en poids et plus préférentiellement inférieure ou égale à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0213] La quantité de polyuréthane(s) (c) dans la composition selon la présente invention peut être comprise entre 1 % et 40 % en poids, de préférence entre 5 % et 35 % en poids et plus préférentiellement entre 10 % et 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0214] (Rapport pondéral)
- [0215] Dans la présente invention, le rapport pondéral (des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c))/la quantité de pigment(s) (a) est supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2,0 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 2,5.

- [0216] Par ailleurs, le rapport pondéral (des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c)/la quantité de pigment(s) (a) peut être inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 4 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 3.
- [0217] Ainsi, le rapport pondéral (des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c)/la quantité de pigment(s) (a) peut être de 1,5 à 5, de préférence de 2,0 à 4, et plus préférentiellement de 2,5 à 3.
- [0218] Dans la présente invention, le rapport pondéral des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b)/la quantité de pigment(s) (a) peut être supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal à 0,05, et plus préférentiellement supérieur ou égal à 0,1.
- [0219] D'autre part, le rapport pondéral des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b)/la quantité de pigment(s) (a) peut être inférieur ou égal à 1, de préférence inférieur ou égal à 0,8 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,6.
- [0220] Ainsi, le rapport pondéral des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b)/la quantité de pigment(s) (a) peut être de 0,01 à 1, de préférence de 0,05 à 0,8 et plus préférentiellement de 0,1 à 0,6.
- [0221] Dans la présente invention, le rapport pondéral des quantités de polyuréthane(s) (c)/la quantité de pigment(s) (a) peut être supérieur ou égal à 0,1, de préférence supérieur ou égal à 0,5 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 1.
- [0222] D'autre part, le rapport pondéral des quantités de polyuréthane(s) (c)/la quantité de pigment(s) (a) peut être inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 4 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 3.
- [0223] Ainsi, le rapport pondéral des quantités de polyuréthane(s) (c)/la quantité de pigment(s) (a) peut être de 0,1 à 5, de préférence de 0,5 à 4 et plus préférentiellement de 1 à 3.
- [0224] Dans la présente invention, le rapport pondéral des quantités de polyuréthane(s) (c)/la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) peut être supérieur ou égal à 4, de préférence supérieur ou égal à 6 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 8.
- [0225] D'autre part, le rapport pondéral des quantités de polyuréthane(s) (c)/la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) peut être inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 10.
- [0226] Ainsi, le rapport pondéral des quantités de polyuréthane(s) (c)/la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) peut être de 4 à 20, de préférence de 6 à 15 et plus préférentiellement de 8 à 10.
- [0227] (Eau)
- [0228] La composition selon la présente invention comprend de l'eau (d), de préférence de l'eau déminéralisée.
- [0229] La quantité d'eau (d) dans la composition selon la présente invention peut être supérieure ou égale à 10 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 20 % en poids

et plus préférentiellement supérieure ou égale à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0230] Par ailleurs, la quantité d'eau (d) dans la composition selon la présente invention peut être inférieure ou égale à 60 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 50 % en poids et plus préférentiellement inférieure ou égale à 47 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0231] La quantité d'eau (d) dans la composition selon la présente invention peut être de 10 % à 60 % en poids, de préférence de 20 % à 50 % en poids et, mieux encore, de 25 % à 47 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0232] (Additifs facultatifs)

[0233] La composition selon la présente invention peut également comprendre tout/tous additif(s) facultatif(s) habituellement utilisé(s) dans le domaine cosmétique, choisi(s), par exemple, parmi les huiles, solvants, gommes, résines, agents épaississants hydrophiles, agents épaississants hydrophobes, antioxydants, agents filmogènes autres que les ingrédients (b) et (c) ci-dessus, agents conservateurs tels que le phénoxyéthanol, parfums, neutralisants, antiseptiques, agents de protection contre les UV, agents actifs cosmétiques, tels que les vitamines, hydratants, émoullissants ou agents protecteurs du collagène et des mélanges associés.

[0234] La composition selon la présente invention peut également comprendre au moins un agent alcalin, tel que la triéthanolamine, la trométhamine, l'aminométhylpropanediol et l'aminométhylpropanol. La quantité d'agent alcalin dans la composition selon la présente invention peut être de 0,05 % à 1 % en poids, de préférence de 0,1 % à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition. En ajoutant un agent alcalin, le pigment (a), qui est du noir de carbone, peut être dispersé de manière plus stable dans la composition selon la présente invention.

[0235] La composition selon la présente invention peut également comprendre au moins un solvant miscible à l'eau tel qu'un monoalcool inférieur contenant de 1 à 5 atomes de carbone, des cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ou des aldéhydes en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Le solvant miscible à l'eau qui peut être utilisé de préférence est l'éthanol. La teneur en solvant miscible à l'eau peut aller de 0,1 % à 15 % en poids, et mieux encore de 1 % à 8 % en poids, par rapport au poids total de la composition selon la présente invention.

[0236] Cela fait partie des opérations de routine pour l'Homme du métier que d'ajuster la nature et la quantité des additifs facultatifs ci-dessus qui peuvent être présents dans la composition selon la présente invention de façon que les propriétés cosmétiques souhaitées n'en soient pas affectées.

[0237] Il est préférable que la quantité de tensioactif(s) dans la composition selon la présente invention soit limitée. Si la quantité de tensioactif(s) dans la composition selon la présente invention est limitée, la composition selon la présente invention peut en outre

améliorer les effets de maquillage à long terme.

- [0238] Le(s) tensioactif(s) peu(ven)t être choisi(s) parmi les tensioactifs cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques, de préférence les tensioactifs anioniques et non ioniques, et plus préférentiellement les tensioactifs non ioniques.
- [0239] La quantité de tensioactif(s) ou d'émulsifiant(s) dans la composition selon la présente invention peut être inférieure ou égale à 0,5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,3 % en poids et, plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Il est préférable que la composition selon la présente invention ne comprenne pas de tensioactif.
- [0240] Préparation
- [0241] La composition selon la présente invention peut être préparée en mélangeant les ingrédients essentiels et facultatifs décrits ci-dessus de manière classique.
- [0242] Par exemple, la composition selon la présente invention peut être préparée par un processus comprenant l'étape de
- [0243] mélange
- [0244] (a) au moins d'un pigment qui est du noir de carbone ;
- [0245] (b) au moins d'un copolymère acrylique d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés ;
- [0246] (c) au moins d'un polyuréthane ; et
- [0247] (d) de l'eau,
- [0248] de façon que
- [0249] le rapport pondéral (des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c))/la quantité de pigment(s) (a) soit supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2,0, et plus préférentiellement supérieur ou égal à 2,5.
- [0250] Il est possible de mélanger en outre n'importe lequel des ingrédients facultatifs.
- [0251] Il peut être plus préférable que le(s) pigment(s) (a) et le copolymère acrylique (b) soient d'abord mélangés, avec une partie de l'eau (d), pour préparer une dispersion aqueuse du pigment (a) dispersé avec le polymère acrylique (b), puis que la dispersion aqueuse soit en outre mélangée avec le polyuréthane (c), de préférence avec le reste de l'eau (d), pour obtenir la composition selon la présente invention.
- [0252] Le mélange peut être effectué à n'importe quelle température telle que la température ambiante (par exemple, à 25 °C), de préférence à une température supérieure ou égale à 30 °C, de préférence supérieure ou égale à 40°C, et plus préférentiellement supérieure ou égale à 50 °C. Il est préférable d'opérer le mélange en outre avec l'un quelconque des ingrédients facultatifs décrits ci-dessus.
- [0253] Il est préférable que la composition cosmétique selon la présente invention soit sous la forme d'un liquide, de préférence d'une dispersion du (des) pigment(s) (a) et, plus préférentiellement d'une dispersion aqueuse du (des) pigment(s) (a).

[0254] Utilisation et processus cosmétiques

[0255] La composition selon la présente invention peut être une composition cosmétique, de préférence une composition cosmétique de maquillage (en particulier, une composition cosmétique de maquillage pour les yeux), et plus préférentiellement un eye-liner.

[0256] La composition cosmétique selon la présente invention peut être utilisée pour des traitements cosmétiques, de préférence le maquillage, d'une substance kératinique telle que la peau et la surface d'une muqueuse telle que les bords des paupières.

[0257] Par exemple, la composition selon la présente invention peut être utilisée pour un processus cosmétique de maquillage d'une substance kératinique telle que la peau et la surface d'une muqueuse, comprenant l'étape d'application sur la substance kératinique de la composition selon la présente invention.

[0258] La composition selon la présente invention peut fournir des effets cosmétiques, en particulier de maquillage, tels que la dissimulation de la couleur d'origine de la substance kératinique. En outre, la composition selon la présente invention peut exercer des effets de maquillage durables.

[0259] La présente invention peut également concerner une utilisation de (c) au moins un polyuréthane dans une composition comprenant :

[0260] (a) au moins un pigment qui est du noir de carbone ;

[0261] (b) au moins un copolymère acrylique d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés ; et

[0262] (d) de l'eau,

[0263] de façon que le rapport pondéral du (des) copolymère(s) acrylique(s) (b) et du polyuréthane (c)/la quantité de pigment(s) (a) soit supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2,0, et plus préférentiellement supérieur ou égal à 2,5,

[0264] pour stabiliser la composition.

[0265] **EXEMPLES**

[0266] La présente invention sera décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples.

Toutefois, ces exemples ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention. Les exemples ci-dessous sont présentés comme des illustrations non limitatives dans le domaine de l'invention.

### **Exemples 1 à 3 et exemple comparatif 1**

[0267] [Préparations]

[0268] Les compositions suivantes selon les exemples (Ex.) 1 à 3 et l'exemple comparatif (Ex. comp.) 1, illustrées dans le tableau 1, ont été préparées en mélangeant les composants indiqués dans le Tableau 1 à température ambiante (25 °C). Sauf mention contraire, les valeurs numériques des quantités d'ingrédients indiquées dans le Tableau 1 sont toutes basées sur des « ° % en poids ° » de matières premières.

[0269] [Tableaux1]

	Ex. comp. 1	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
Eau	35,9	26,3	37,2	26,3
1,3-butylène glycol	5,5	5,5	5,5	5,5
Phénoxyéthanol	0,5	0,5	0,5	0,5
Propane-1,3-diol	1	1	1	1
Propane-1,2-diol	2	2	2	2
4'-hydroxyacétophénone	0,5	0,5	0,5	0,5
Éthanol	2	2	2	2
Noir 2 (et) copolymères d'acrylates (et) butylène glycol (et) CI 77266 (et) butylène glycol (et) aminométhyl propanediol *1	21,6 (5,4)	21,6 (5,4)	21,6 (5,4)	21,6 (5,4)
Copolymère de styrène/acrylates/méthacrylate d'ammonium (et) laureth sulfate de sodium (et) caprylyl glycol *2	31 (13,8)	-	-	-
Polyuréthane-93 *3	-	40,6 (13,8)	-	-
Polyuréthane-35 *4	-	-	29,7 (13,8)	-
Polyuréthane-6 5*	-	-	-	40,6 (13,8)
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Viscosité initiale en vrac (mPa.s)	5,1	5	5,1	11,1
Viscosité en vrac après 1 mois à 45 °C (mPa.s)	5,8	5,1	5	10,7
Viscosité en vrac après 2 mois à 45 °C (mPa.s)	9,7	5,3	5,2	10,8
Variation de la stabilité en vrac après 2 mois à 45 °C (%)	90,2	6,0	2,0	-2,7
Score de stabilité en vrac après 2 mois	Mauvais	Très bon	Très bon	Très bon
Moyenne de dépôt initial (mg)	23	24,6	28,3	23
Score moyen de dépôt initial	Très	Très	Très	Très

	bon	bon	bon	bon
Moyenne de dépôt après 1 mois à 45 °C (mg)	17,6	23,3	22,7	20,3
Moyenne de dépôt après 2 mois à 45 °C (mg)	6,6	21,3	23,1	19,2
Variation de dépôt après 1 mois (%)	-23,5	-5,3	-19,8	-11,7
Variation de dépôt après 2 mois (%)	-71,3	-13,4	-18,4	-16,5
Score de stabilité de dépôt après 1 mois	Très bon	Très bon	Très bon	Très bon
Score de stabilité de dépôt après 2 mois	Correct	Très bon	Très bon	Très bon
Longue durée	Très bon	Très bon	Correct	Très bon
Intensité du noir	Très bon	Très bon	Bon	Bon

- [0270] \*1 : Teneur en noir de carbone : 25 % en poids (la quantité de noir de carbone est indiquée entre parenthèses dans le Tableau 1), Rapport de teneur en copolymère d'acrylates : 7,5 % en poids, le noir de carbone est dispersé dans de l'eau avec un copolymère d'acrylates comme dispersant polymère
- [0271] \*2: Rapport de teneur du copolymère de styrène/acrylates/méthacrylate d'ammonium : 44,5 % en poids (la quantité de copolymère de styrène/acrylates/méthacrylate d'ammonium est indiquée entre parenthèses dans le Tableau 1)
- [0272] \*3 : Rapport de teneur en Polyuréthane-93 : 34 % en poids (la quantité de Polyuréthane-93 est indiquée entre parenthèses dans le Tableau 1),
- [0273] \*4 : Rapport de teneur en Polyuréthane-35 : 46,5 % en poids (la quantité de Polyuréthane-35 est indiquée entre parenthèses dans le Tableau 1),
- [0274] \*5 : Rapport de teneur en Polyuréthane-6 : 34 % en poids (la quantité de Polyuréthane-6 est indiquée entre parenthèses dans le Tableau 1),
- [0275] Évaluations
- [0276] (Stabilité de la viscosité)
- [0277] La viscosité de chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et l'exemple comparatif 1 a été mesurée à 25 °C et à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> en utilisant un rhéomètre de type ARES-RFS, à un moment situé 24 heures après la préparation (viscosité initiale en vrac), 1 mois après la préparation à 45 °C (viscosité en vrac après 1 mois à 45 °C) et 2 mois après la préparation à 45 °C (viscosité en vrac après 2 mois à 45 °C) de la composition.
- [0278] La variation de la viscosité en 2 mois à 45 °C (variation de la stabilité en vrac après 2

mois à 45 °C) a été calculée par l'équation suivante :

[0279] Variation de la stabilité en vrac après 2 mois à 45 °C (%) = 100 x

[0280] (viscosité en vrac après 2 mois à 45 °C - viscosité initiale en vrac) / viscosité initiale en vrac

[0281] La valeur de la « variation de la stabilité en vrac après 2 mois à 45 °C » a été classée selon les critères suivants.

[0282] Très bon : moins de 10 %

[0283] Bon : de 10 % à moins de 25 %

[0284] Correct : de 25 % à moins de 75 %

[0285] Mauvais : 75 % ou plus

[0286] Les résultats sont présentés sur la ligne du « Score de stabilité en vrac après 2 mois » dans le Tableau 1.

[0287] (Dépôt initial)

[0288] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et l'exemple comparatif 1 a été versée dans un emballage de type stylo liquide en tant qu'eye-liner. 5 échantillons d'eye-liner ont été préparés pour chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et l'exemple comparatif 1. La quantité de dépôt des 5 échantillons d'eye-liner a été mesurée en traçant 10 lignes sur la surface d'un substrat, et moyennée, à un moment situé 24 heures après la préparation (moyenne de dépôt initial).

[0289] La valeur moyenne de la quantité de dépôt a été classée selon les critères suivants.

[0290] Très bon : plus de 20 mg à 30 mg

[0291] Bon : plus de 10 mg à 20 mg

[0292] Correct : plus de 5 mg à 10 mg

[0293] Mauvais : 5 mg ou moins

[0294] Les résultats sont présentés sur la ligne du « Score moyen de dépôt initial » dans le Tableau 1.

[0295] (Stabilité de dépôt)

[0296] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et l'exemple comparatif 1 a été versée dans un emballage de type stylo liquide en tant qu'eye-liner. 5 échantillons d'eye-liner ont été préparés pour chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et l'exemple comparatif 1. La quantité de dépôt des 5 échantillons d'eye-liner a été mesurée en traçant 10 lignes sur la surface d'un substrat, et en moyenne, 1 mois après la préparation à 45 °C (moyenne de dépôt après 1 mois à 45 °C) et 2 mois après la préparation à 45 °C (moyenne de dépôt après 2 mois à 45 °C).

[0297] La variation de la valeur moyenne de la quantité de dépôt en 1 mois ou 2 mois à 45 °C (Variation de dépôt après 1 mois ou Variation de dépôt après 2 mois) a été calculée par les équations suivantes :

[0298] Variation de dépôt après 1 mois (%) = 100 x



- [0299] (moyenne de dépôt après 1 mois à 45 °C – moyenne de dépôt initial)/ moyenne de dépôt initial
- [0300] Variation de dépôt après 2 mois (%) = 100 x
- [0301] (moyenne de dépôt après 2 mois à 45 °C – moyenne de dépôt initial)/ moyenne de dépôt initial
- [0302] Les valeurs de variation de dépôt après 1 mois et de variation de dépôt après 2 mois ont été classées selon les critères suivants.
- [0303] Très bon : moins de 25 %
- [0304] Bon : de 25 % à moins de 50 %
- [0305] Correct : de 50 % à moins de 75 %
- [0306] Mauvais : 75 % ou plus
- [0307] Les résultats sont présentés aux lignes « Score de stabilité de dépôt après 1 mois » et « Score de stabilité de dépôt après 2 mois » du Tableau 1.
- [0308] (Effet durable)
- [0309] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et l'exemple comparatif 1 a été versée dans un emballage de type stylo liquide en tant qu'eye-liner et une ligne a été tracée sur le dos de la main d'un panéliste. Après séchage pendant 10 minutes, du sébum artificiel présentant la formulation indiquée dans le Tableau 2 a été déposé goutte à goutte sur la ligne, puis frotté 30 fois à l'aide d'un doigt. Les aspects de la ligne ont été évalués par observation visuelle.
- [0310] Très bon : Pas d'écailles ni de bavures observées
- [0311] Bon : Quasiment aucune écaille ou bavure n'a été observée
- [0312] Correct : De petites écailles ou bavures ont été observées
- [0313] Mauvais : La ligne n'est pas restée intacte
- [0314] [Tableaux2]

	% en poids
Triisostéarine	28,7
Polyisobutène hydrogéné	13,7
Acide oléique	28,0
Érucate d'oléyle	22,9
Octyldodécanol	6,7
Total	100

- [0315] Formulation du sébum artificiel
- [0316] Les résultats sont présentés à la ligne « Longue durée » du Tableau 1.

- [0317] (Noirceur)
- [0318] Chacune des compositions selon les exemples 1 à 3 et l'exemple comparatif 1 a été versée dans un emballage de type stylo liquide en tant qu'eye-liner, et 5 lignes ont été tracées sur le dos de la main d'un panéliste. La noirceur des lignes a été évaluée par observation visuelle.
- [0319] Très bon : La couleur de la peau était complètement camouflée par les lignes noires
- [0320] Bon : La couleur de la peau était camouflée par les lignes noires
- [0321] Correct : La couleur de la peau était majoritairement camouflée par les lignes noires
- [0322] Mauvais : La couleur de la peau n'était pas camouflée par les lignes noires
- [0323] Les résultats sont présentés à la ligne « Intensité du noir » dans le Tableau 1.
- [0324] (Résumé)
- [0325] Les compositions selon les exemples 1 à 3, qui correspondent à la présente invention, montrent une stabilité supérieure en termes de viscosité et de quantité de dépôt, même après 2 mois à haute température. Les compositions selon les exemples 1 à 3 montrent également de bons effets cosmétiques en termes d'effets durables ou de noirceur qui reflètent les effets de camouflage.
- [0326] La composition selon l'exemple comparatif 1, qui n'inclut pas de polyuréthane et ne correspond pas à la présente invention, présente une stabilité inférieure en termes de viscosité et de quantité de dépôt, bien qu'elle présente de bons effets cosmétiques en termes d'effets durables et de noirceur.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant :
- (a) au moins un pigment ;
  - (b) au moins un copolymère acrylique d'au moins deux monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, des esters associés et des sels associés ;
  - (c) au moins un polyuréthane ; et
  - (d) de l'eau,
- dans laquelle
- le rapport pondéral (des quantités de copolymère(s) acrylique(s) (b) et de polyuréthane (c))/la quantité de pigment(s) (a) est supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur ou égal à 2,0 et, plus préférentiellement supérieur ou égal à 2,5, et
- le pigment (a) est du noir de carbone.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle les esters d'acide (méth)acrylique pour le copolymère acrylique (b) sont choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle avec un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, les (méth)acrylates d'aryle avec un radical aryle en C<sub>6</sub>- C<sub>10</sub> et les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle avec un radical hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>- C<sub>6</sub>.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle le polyuréthane (c) comprend au moins une fraction d'urée.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le polyuréthane (c) comprend au moins une fraction de poly-siloxane.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le polyuréthane (c) est choisi dans le groupe constitué du polyuréthane-6, du polyuréthane-35, du polyuréthane-93, du polyuréthane-99 et d'un mélange associé.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le rapport pondéral de la quantité de polyuréthane(s) (c)/la quantité de copolymère(s) acrylique(s) (b) est supérieur ou égal à 4, de préférence supérieur ou égal à 6, et plus préférentiellement supérieur ou égal à 8.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le copolymère acrylique (b)et/ou le polyuréthane (c) est/sont sous la forme de particules.

- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la composition comprend au moins un tensioactif dans une quantité inférieure ou égale à 0,5 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,3 % en poids et, plus préférentiellement inférieure à 0,1 % en poids, par rapport au poids total de la composition, ou la composition ne comprend pas de tensioactif.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la composition est une composition cosmétique, de préférence une composition de maquillage pour la peau, et plus préférentiellement une composition d'eye-liner.
- [Revendication 10] Processus cosmétique pour le maquillage d'une substance kératinique, comprenant l'étape :  
d'application sur la matière kératinique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 913149**  
**FR 2212818**

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	FR 3 110 849 A1 (LVMH RECH [FR]) 3 décembre 2021 (2021-12-03) * pages 12-13; exemple 3 * -----	1-10	A61K8/87 A61K8/81 A61K8/34 A61K8/35
Y	FR 2 815 851 A1 (OREAL [FR]) 3 mai 2002 (2002-05-03) * page 1; exemple 3 * -----	1-10	A61Q1/10 A61Q1/02
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
			<b>A61K</b> <b>A61Q</b>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mai 2023		Esañol, Inma	
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	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
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 2212818 FA 913149**

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 **25-05-2023**  
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
<b>FR 3110849</b>	<b>A1</b>	<b>03-12-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
-----				
<b>FR 2815851</b>	<b>A1</b>	<b>03-05-2002</b>	<b>CN 1471386 A</b>	<b>28-01-2004</b>
			<b>EP 1331915 A1</b>	<b>06-08-2003</b>
			<b>FR 2815851 A1</b>	<b>03-05-2002</b>
			<b>JP 2004522701 A</b>	<b>29-07-2004</b>
			<b>US 2004022752 A1</b>	<b>05-02-2004</b>
			<b>WO 0234214 A1</b>	<b>02-05-2002</b>
-----				