



HAL
open science

Plastifiant pour vernis à ongles d'origine naturelle

Matthieu Bandres, Alain Deswartvaegher, Pascale de Caro, Jean-Pierre Senet,
Sophie Thiebaud-Roux

► To cite this version:

Matthieu Bandres, Alain Deswartvaegher, Pascale de Caro, Jean-Pierre Senet, Sophie Thiebaud-Roux.
Plastifiant pour vernis à ongles d'origine naturelle. N° de brevet: WO2007080172; US2010158835;
FR2895905. 2006, 30 p. hal-02824580

HAL Id: hal-02824580

<https://hal.inrae.fr/hal-02824580v1>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 895 905**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 00248**

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/37 (2006.01), A 61 K 8/72, A 61 Q 3/02, 1/00,
5/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.01.06.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.07.07 Bulletin 07/28.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : DURLIN FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦② Inventeur(s) : BANDRES MATTHIEU, DESWAR-
TVAEGHER ALAIN et DE CARO PASCALE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤④ PLASTIFIANT POUR VERNIS A ONGLES D'ORIGINE NATURELLE.

⑤⑦ Composition cosmétique filmogène comprenant, dans
un milieu physiologiquement acceptable, un polymère filmo-
gène, au moins un plastifiant et un milieu solvant, caractéri-
sée en ce que le plastifiant comprend au moins un
carbonate d'origine naturelle

FR 2 895 905 - A1



5 La présente invention a pour objet une composition
cosmétique filmogène comprenant un polymère filmogène et
un plastifiant d'origine naturelle, utilisable notamment
comme composition de maquillage ou de soin des matières
kératiniques comme la peau, y compris les lèvres, les
10 ongles, les cils, les sourcils, les cheveux, notamment
d'êtres humains.

L'invention a aussi pour objet un procédé de
maquillage ou de soin matières kératiniques, en
particulier des ongles, d'être humain.

15 Parmi les principales caractéristiques que doivent
posséder les vernis à ongles, on doit tout
particulièrement citer l'absence d'irritation de la peau
et des ongles, une application aisée, l'obtention d'un
film homogène et brillant, un temps de séchage rapide. Le
20 vernis doit également avoir une bonne adhérence sur la
surface de l'ongle, une certaine flexibilité et une bonne
résistance aux chocs et aux frottements pour éviter les
craquelures ou l'écaillage du film. Pour obtenir ces
dernières propriétés, le vernis à ongles doit former un
25 film à la fois dur et flexible.

Dans les vernis, ce sont les agents plastifiants qui
permettent d'améliorer la flexibilité du film sans
affaiblir sa résistance physique. Ces composés influent
également sur d'autres paramètres tels que le temps de
30 séchage ou la viscosité du produit, mais aussi sur
l'adhésion et la brillance.

Les plastifiants couramment utilisés sont des molécules de type phtalates comme le phtalate de dibutyle, de type citrate comme l'acétyle citrate de tributyle, de type ester de glycol comme l'ester de
5 néopentylglycol ou de propylène glycol, de type benzoate de glycérol et enfin le camphre.

Depuis quelques années, les plastifiants de la nitrocellulose couramment utilisés ont été peu à peu éliminés des compositions cosmétiques. En premier lieu,
10 les phtalates ont été visés depuis la mise en évidence de propriétés toxiques pour la reproduction ainsi que du caractère cancérigène de certains de ces phtalates. En plus d'être à l'origine d'allergies, le camphre ne permet pas d'avoir des caractéristiques de vernis constantes à
15 cause de sa volatilité. Enfin, l'utilisation de tout polymère pouvant être une source de formaldéhyde est à éviter.

L'ensemble de ces restrictions et recommandations a incité les industries cosmétiques à se tourner vers la
20 recherche de nouveaux plastifiants de la nitrocellulose, moins dangereux pour la santé humaine mais présentant des propriétés adéquates.

Dans l'optique de substituer l'utilisation des phtalates, le brevet US 5,882,636 décrit plusieurs
25 plastifiants de la nitrocellulose tels que les adipates, ou d'autres plus spécifiques: le pentaérythrityle tétrabenzoate, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate. Dans la demande internationale WO 02058644, Mui et al. ont sélectionné un groupe de
30 plastifiants de la nitrocellulose constitué du trioctyl trimelliate, du butylphthalimide isopropylphthalimide, du benzyl benzoate, du dioctyl malate et du dioctyl

sebacate. La société l'Oréal a développé de nombreux plastifiants de la nitrocellulose: des huiles époxydées (US 5,578,297), des polyesters réticulés, des citrates fluorés (FR 2 785 531), des sulfonamides (FR 2823108). La
5 société Fiabala a proposé un diester d'acide benzoïque (US 2003/0152535).

Plusieurs brevets mentionnent l'utilisation de plastifiants à base de glycérol dans leur formulation: ainsi, Castrogiovanni et al. décrivent dans le brevet
10 US 5,066,484 plusieurs formulations contenant des esters de glycérol comme plastifiants pour les vernis à ongles. La même équipe a montré dans le brevet US 5,145,670 que les triacétates de glycérol et les trioctanoates de glycérol étaient également des plastifiants de la
15 nitrocellulose. Les brevets US 5,227,155 et US 5225185 de Castrogiovanni et al. décrivent des formulations sans formaldéhyde et revendiquent l'utilisation de triacétylricinoleate de glycérol et de tribenzoate de glycérol comme plastifiants. Le brevet JP 2004315479
20 détaille également plusieurs molécules plastifiantes à base de glycérol: le diacétomonocaprylate de glycerol, le diacétomonocaprinate de glycérol, le diacétomonolaurate de glycerol et le diacétomonooléate de glycerol.

Des mélanges de plastifiants ont également été
25 proposés, par exemple un mélange de citrate et de toluène sulfonamides (US 6,280,756), un mélange de sucrose benzoate et de sulfonamide (US 4,820,509) et également un mélange de sucrose acétate isobutyrate, de butyl benzylbenzoate et de glyceryl tribenzoate (US 5,662,891).

30 L'utilisation de carbonate de glycérol dans un dissolvant gel pour ongles est décrite dans le brevet US 4,801,331. Le carbonate est utilisé comme solvant de

la cellulose et son utilisation en tant que plastifiant n'est en revanche pas mentionnée.

Des carbonates sont décrits comme plastifiants de la nitrocellulose dans des vernis industriels aptes à subir
5 des opérations mécaniques effectuées à chaud comme le thermoformage, le thermoscellage et le calandrage à chaud.

Les inventeurs ont cherché à utiliser dans les vernis à ongles d'autres plastifiants que ceux habituellement
10 utilisés tout en conservant des caractéristiques cosmétiques adéquates.

De façon surprenante, ils ont trouvé qu'on pouvait utiliser des carbonates d'origine naturelle comme
plastifiant dans les compositions de vernis ou de soin
15 des ongles, sans modifier les propriétés cosmétiques du vernis, tout en obtenant une composition stable, ainsi qu'un film souple et brillant.

Aussi la présente invention a-t-elle pour objet des compositions cosmétiques filmogènes comprenant, dans un
20 milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère filmogène, au moins un plastifiant et un milieu solvant, caractérisée en ce que le au moins un plastifiant est un carbonate d'origine naturelle de formule (1)



25 dans laquelle

- soit R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 12 atomes de
30 carbone, encore plus avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy,

- soit R_1 et R_2 forment ensemble une chaîne alkyle comprenant 2 à 3 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone pouvant éventuellement porter un ou plusieurs groupes hydroxy ou hydroxy(C_1 - C_3)alkyle.

5 Le terme alkyle selon la présente invention comprend notamment les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, *t*-butyle, isobutyle, pentyle, isopentyle, neopentyle, hexyle, isohxyle, heptyle, octyle, nonyle, decyle, undecyle, dodecyle.

10 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le plastifiant est choisi dans le groupe comprenant le carbonate de diisoamyle, le carbonate de dilauryle et le carbonate de glycérol.

Dans un mode de réalisation encore plus avantageux,
15 le plastifiant choisi est le carbonate de glycérol.

Au sens de la présente invention on entend par carbonate d'origine naturelle, un carbonate préparé par réaction du carbonate de diméthyle (dimethyl carbonate ou DMC) avec un alcool d'origine naturelle. On entend par
20 alcool d'origine naturelle, un alcool extrait ou produit à partir de matières premières végétales et renouvelables.

Ces carbonates ont été préparés par transestérification, selon une approche respectant les
25 critères de la chimie verte.

Le concept de «chimie verte» (de l'anglais «*green chemistry*») a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques.

30 En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement («*U.S. Environmental Protection Agency*») lance la première initiative de recherche en chimie verte

en proposant la définition suivante: «*La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses*».

5 Paul Anastas (*Green Chemistry: Theory and Practice, 1998*, Oxford University Press) a contribué au développement de l'idée de chimie verte et a popularisé **«les douze principes de la chimie verte»**:

- 1- Réduire les déchets
- 10 2- Concevoir de produits non toxiques
- 3- Concevoir de synthèses chimiques moins nocives
- 4- Utiliser des ressources renouvelables
- 5- Utiliser de catalyseurs à la place de réactifs stoechiométriques
- 15 6- Minimiser les dérivés chimiques
- 7- Economie d'atomes
- 8- Utiliser de conditions opératoires et de solvants moins nocifs
- 9- Améliorer le rendement énergétique
- 20 10- Concevoir de produits non-persistants
- 11- Analyses en temps réel pour lutter contre la pollution
- 12- Minimiser des risques d'accidents

25 Le besoin d'évaluer et de quantifier la «performance verte» des réactions chimiques a rendu nécessaire l'adoption d'«unités de mesures vertes». Parmi les plus citées, figurent:

30 - l'économie d'atomes (*Atom Economy = AE*), (Troost, *Science*, **1991**, 254, 1471). Elle est calculée de la façon suivante, pour une réaction du type :



$$\text{Atom economy} = \frac{M_{\text{Produit C}}}{M_A + M_B} \times 100$$

où M est la masse molaire du composé donné.

Andraos, J. dans *Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry II: Evaluation of named organic reactions and application to reaction discovery*, *Organic Process Research & Development*, 2005, 9, 149-163 a proposé un critère pour déterminer la propreté d'une réaction. Il s'agit de l'économie d'atomes « en or », en référence au nombre d'or connu des mathématiciens depuis des siècles. Ce nombre d'or, généralement désigné par le symbole Φ , est égal à $(\sqrt{5} - 1)/2 = 0,61803\dots$. Dès lors, Andraos préconise de qualifier une réaction de verte uniquement si son AE (économie d'atomes) est supérieure à 0,618.

- le facteur d'impact environnemental (*Environmental impact factor = E*), (Sheldon, *ChemTech*, **1994**, 24(3), 38).

$$\text{E - Facteur} = \frac{\text{Total Déchets (kg)}}{\text{Produit formé (kg)}}$$

- l'efficacité massique de réaction (Constable et al., *Green Chemistry*, **2002**, 4, 521), elle exprime le pourcentage de la masse des réactifs qui se retrouvent dans le produit. Donc, pour une réaction du type :



$$\text{EMR} = \frac{\text{masse du produit C}}{\text{masse de A} + \text{masse de B}} \times 100$$

L'efficacité massique de réaction (EMR) est une unité combinée puisque dans son calcul elle prend en compte l'économie d'atomes, le rendement et la

stoechiométrie des réactifs. Elle apparaît dès lors intéressante pour montrer la propriété d'une réaction.

- La productivité massique

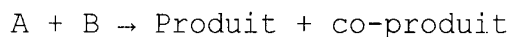
$$5 \quad \text{Productivité massique} = \frac{\text{Masse du produit}}{\text{Masse totale dans un procédé ou une étape du procédé}} \times 100$$

Cette unité est utile dès lors que l'on cherche à montrer l'efficacité d'une réaction sur un plan économique puisqu'elle met en valeur l'utilisation optimale des ressources.

10

- l'efficacité-carbone (*carbon efficiency = CE*): cette unité est définie comme le pourcentage d'atomes de carbone des réactifs qui se retrouvent dans le produit. Pour une réaction du type:

15



$$\text{Efficacité Carbone} = \frac{\text{nb de moles du produit} \times \text{nb de carbones du produit}}{(\text{moles de A} \times \text{carbones de A}) + (\text{moles de B} \times \text{carbones de B})} \times 100$$

Le carbonate de diméthyle est connu pour être un agent de méthylation, de carbonylation, et de transestérification qui peut efficacement remplacer les réactifs usuels toxiques tels que les halogénures de méthyle (CH_3X), le sulfate de diméthyle (DMS) et le phosgène (COCl_2). C'est en outre un exemple de réactif vert, puisqu'il est non toxique, il n'est pas la source d'émissions dans l'atmosphère et peut être fabriqué selon un procédé propre: l'oxycarbonylation du méthanol (US 4,318,682).

20

25

Le carbonate de diméthyle intervient dans le remplacement de réactifs qui sont toxiques, dangereux, produits par des procédés non écologiques, non sélectifs,

30

et qui produisent des sous produits difficiles à retraiter.

La synthèse des carbonates de diisomayle, de dilauryle et de glycérol est réalisée par réaction du DMC
5 avec respectivement trois alcools issus de matières premières végétales et donc renouvelables :

- l'alcool isoamylique: composant majoritaire de l'huile de fusel, résidu de la distillation de l'éthanol
- le dodécanol ou alcool laurique: fabriqué à partir de
10 l'acide laurique, présent dans de nombreuses huiles végétales,
- le glycérol: issu de l'hydrolyse des huiles végétales et co-produit de la fabrication de biodiesel.

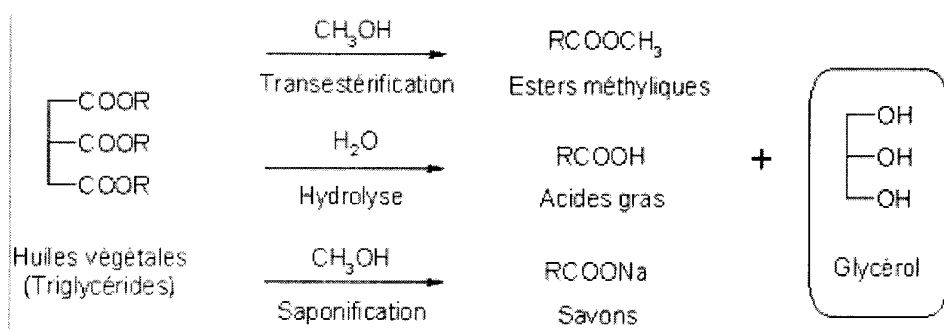
L'alcool isoamylique est le constituant majoritaire
15 (65-75%) de l'huile de fusel, qui est un sous-produit de l'industrie alcoolique. En effet, lors de la production d'éthanol par fermentation de blé ou de maïs, le résidu récupéré dans le bouilleur lors de la distillation est un mélange composé essentiellement d'alcools en C₂ à C₅.

20 Le dodécanol ou alcool laurique est une matière première issue des huiles d'origine végétale, minérale ou animale et est principalement utilisé dans l'industrie de détergents. Dans les plantes, l'huile est contenue dans la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et
25 se trouve enfermée dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. Les huiles végétales contiennent environ 98% de triglycérides, dont l'hydrolyse conduit au glycérol et aux acides gras. Une huile est caractérisée par sa composition; elle est en effet constituée de
30 différents acides gras, présents en proportions diverses. Les huiles de coprah (noix de coco) et de palmiste sont extrêmement intéressantes puisqu'elles renferment une

forte proportion d'acide laurique. Une réaction de réduction de l'acide laurique contenu dans ces huiles permet d'obtenir le dodécanol.

Le glycérol naturel est obtenu à partir des triglycérides selon trois méthodes :

- la transestérification (par exemple dans le processus de fabrication de biocarburants ou biodiesels)
- l'hydrolyse
- la saponification, méthode d'obtention des savons.



10

Dans un mode très avantageux de réalisation de l'invention, le composé de formule (1) est présent en une teneur allant de 0,1 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition, avantageusement de 0,1 à 20 %, encore plus avantageusement de 1 à 10%.

15

Parmi les polymères filmogènes susceptibles d'être utilisés, on peut notamment citer les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyesters, les polyamides, les polymères cellulosiques.

20

Avantageusement le polymère filmogène est la nitrocellulose.

Le milieu solvant de la composition organique peut être un milieu solvant organique ou un milieu aqueux.

Comme solvant organique utilisable dans l'invention, on peut citer:

25

- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, lacyclohexanone, l'acétone,

5 - les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le dicétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;

- les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol,

10 - les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;

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

20 - les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther ou le diméthyléther ;

- les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, le cyclohexane ;

- et leurs mélanges.

25 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, les solvants organiques utilisés sont d'origine végétale. On peut par exemple citer les solvants à base d'huile de fusel estérifiée, avantagement les huiles de fusel constituées par un
30 mélange d'alcools en C₁-C₅ contenant:

- 0 à 95%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80 %, d'un mélange de 2-méthyl-1-butanol, de 3-méthyl-1-butanol et de 1-pentanol,
- 0,5 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange de
5 1-propanol et de 2-propanol et
- 2 à 63%, avantageusement 10 à 20%, d'un mélange de 1-butanol et de 2-méthyl-1-butanol.

L'estérification de cette huile de fusel conduit à un mélange d'acétate en C₃-C₇ contenant:

- 10 - 0 à 95%, avantageusement 30 à 90%, encore plus avantageusement 50 à 80%, d'un mélange d'acétate d'amyle secondaire, d'acétate d'isoamyle et d'acétate de *n*-amyle,
- 0,5 à 20%, avantageusement 5 à 15%, d'un mélange
15 d'acétate de *n*-propyle et d'acétate d'isopropyle, et
- 2 à 63%, avantageusement 10 à 20%, d'un mélange d'acétate de *n*-butyle et d'acétate d'isobutyle.

Lorsque la composition selon l'invention contient un milieu aqueux, ce dernier peut être constitué
20 essentiellement d'eau ou d'un mélange hydroalcoolique comprenant notamment des monoalcools en C₁-C₅ ou des glycols en C₂-C₈. La teneur en eau dans la composition à milieu aqueux peut aller de 25 à 94,9% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de
25 préférence de 60 à 90% en poids.

Le polymère filmogène peut être présent, en matières sèches, en une teneur allant de 1 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 10 à 40% en poids.

30 Les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre au moins un additif choisi dans le

groupe formé par les agents épaississants, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les colorants, les pigments, les actifs, les
 5 tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants.

L'invention a également pour objet un vernis à ongles comprenant une composition telle que définie précédemment.

10 L'invention a encore pour objet un procédé de maquillage ou de soin cosmétique des matières kératiniques, notamment des ongles, caractérisé par le fait que l'on applique sur les matières kératiniques une composition telle que définie précédemment.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un carbonate d'origine naturelle de formule (1)



dans laquelle

20 - soit R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 12 atomes de carbone, encore plus avantageusement
 25 de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy,

- soit R_1 et R_2 forment ensemble une chaîne alkyle comprenant 2 à 3 atomes de carbone, lesdits atomes de
 30 carbone pouvant éventuellement porter un ou plusieurs groupes hydroxy ou hydroxy(C_1 - C_3)alkyle

comme agent plastifiant dans une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère filmogène et un milieu solvant.

Les carbonates utilisés dans le cadre de l'invention
5 peuvent être préparés par toutes techniques de transestérification connues de l'homme du métier et décrites dans la littérature.

On peut notamment citer la transestérification par catalyse basique, la transestérification par catalyse
10 acide, la transestérification en présence de catalyseurs métalliques, la transestérification en présence de catalyseurs enzymatiques tels que les lipases ou la transestérification en milieu supercritique.

Selon l'invention, la transestérification du
15 carbonate de diméthyle est réalisée par catalyse basique. Ce procédé permet en effet de répondre efficacement aux critères de la chimie verte.

Les synthèses peuvent être effectuées sans solvant et sont réalisées en phases hétérogènes. A la fin de la
20 réaction, le catalyseur est éliminé du milieu réactionnel par filtration, il peut ainsi être réutilisé et aucun effluent aqueux n'est produit.

Les catalyseurs les plus utilisés pour ce type de réaction sont l'hydroxyde de sodium (NaOH), le carbonate
25 de potassium (K_2CO_3) ou le méthylate de sodium (MeONa). Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, le carbonate de potassium (K_2CO_3) sera privilégié.

Selon l'invention, on peut faire réagir le DMC avec un ou deux alcools d'origine naturelle de formule (2)

30
$$\begin{array}{l} R_1OH \\ R_2OH \end{array} \quad (2)$$

dans lesquelles

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 12 atomes de carbone, encore plus avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy, en présence d'un catalyseur basique, comme par exemple le carbonate de potassium et sans solvant pour obtenir un composé de formule (1)



dans laquelle

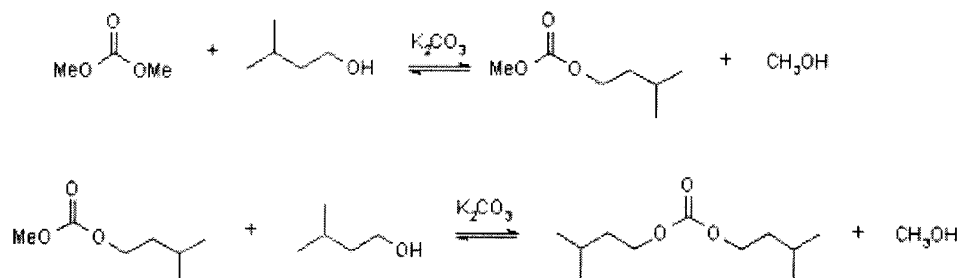
- soit R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 12 atomes de carbone, encore plus avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy,
- soit R₁ et R₂ forment ensemble une chaîne alkyle comprenant 2 à 3 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone pouvant éventuellement porter un ou plusieurs groupes hydroxy ou hydroxy(C₁-C₃)alkyle.

La réaction peut être réalisée en présence d'un agent azéotropique comme par exemple l'heptane.

Les **exemples 1 à 5** et les **figures 1 et 2** qui suivent illustrent la préparation des carbonates utilisés selon l'invention, la propreté des synthèses et les propriétés plastifiantes des carbonates.

Exemple 1: Synthèse du carbonate de diisoamyle

Le schéma réactionnel est le suivant :

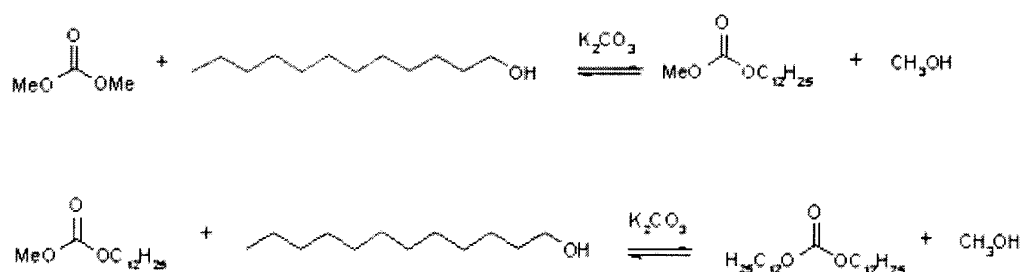


L'huile de fusel faiblement hydratée ($\text{H}_2\text{O} < 1\%$) est
 5 utilisée comme source d'alcool isoamylique. La
 stoechiométrie Alcool isoamylique/DMC est fixée à 5:1. Le
 carbonate de potassium est introduit en une quantité
 catalytique égale à 1 % (en masse par rapport au DMC).
 Le chauffage à 130°C pendant 1h avec élimination en
 10 continu du méthanol formé permet d'obtenir le carbonate
 de diisoamyle avec un rendement de 75%.

Le carbonate de diisoamyle est facilement obtenu
 avec une grande pureté par simple filtration du
 catalyseur solide suivie d'une distillation sous pression
 15 réduite.

Exemple 2: Synthèse du carbonate de dilauryle

Le schéma réactionnel est le suivant :



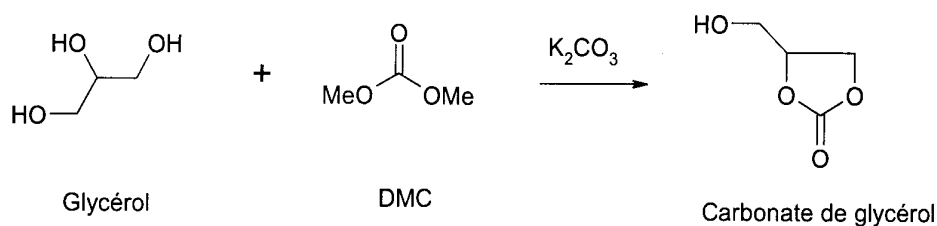
20 Le DMC est mis à réagir avec 5 équivalents de
 dodécanol, en présence de 1% (en masse par rapport au
 DMC) de carbonate de potassium. Le chauffage à 150°C
 pendant 5h permet la formation du carbonate de dilauryle.

Le catalyseur est enlevé du milieu réactionnel par filtration et le dodécanol non réagi est éliminé par distillation sous pression réduite pour obtenir le carbonate de dilauryle avec un rendement de 48%.

5

Exemple 3: Synthèse du carbonate de glycérol

Le schéma réactionnel est le suivant :



Le DMC est mis à réagir avec 3 équivalents de glycérol, en présence de 1% (en masse par rapport au DMC) de carbonate de potassium. Le milieu réactionnel est chauffé à 75°C pendant 3h, jusqu'à disparition totale du glycérol.

Le carbonate de potassium étant soluble à chaud dans le milieu réactionnel, la catalyse est dans ce cas homogène. Une filtration sur une résine échangeuse d'ions cationique (type Amberlit IR 120) permet d'enlever le catalyseur du milieu réactionnel et d'obtenir le carbonate de glycérol avec un rendement de 98%. Ce mode opératoire présente l'avantage de s'affranchir de toute opération délicate de séparation du glycérol et du carbonate de glycérol.

Exemple 4: Evaluation de la propreté des synthèses des carbonates

Les facteurs caractéristiques d'une chimie verte ont été évalués pour les exemples 1 à 3.

Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Propreté des synthèses

Exemple	AE (%)	E-facteur	Productivité massique (%)	CE (%)	EMR (%)
1	75,9	2,5	28,5	29,5	28,6
2	86,1	4,3	18,7	19,0	18,7
3	43,1	2,4	29,5	30,7	29,7

AE = Economie d'atomes

E-facteur = facteur d'impact environnemental

CE = Efficacité carbone

5 EMR = Efficacité massique de réaction

4.1. Economie d'atomes

Le tableau 1 montre clairement l'efficacité des transestérifications selon les exemples 1 et 2 puisque l'AE est supérieure au nombre d'or (0,61); ces deux réactions peuvent être considérées comme vertes.

Dans le cas de la transestérification avec le glycérol, l'AE n'est pas significative mais reste acceptable.

15 4.2. Productivité massique et e-facteur

La productivité massique et l'efficacité carbone ne sont pas très élevés dans les 3 cas, ceci étant du à la stoechiométrie des réactifs: l'utilisation de réactifs dans des rapports 1:3 ou 1:5 conduit probablement à des pertes d'efficacité.

4.3. Efficacité massique de réaction

C'est une des variables les plus importantes puisque son résultat dépend des quantités de solvant ou catalyseur mises en jeu. Des valeurs d'EMR d'environ 30% pour la transestérification de l'alcool isoamylique et du glycérol sont tout à fait en faveur de ces réactions.

Exemple 5: Mesure des propriétés plastifiantes des carbonates selon l'invention

Elles sont mesurées selon deux techniques :

➤ Mesures DMA (*Dynamical and Mechanical Analysis* ou Analyse dynamique et mécanique): observation d'une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) de la nitrocellulose.

➤ Pendule de Persoz : amortissement du film
L'ensemble des paramètres est étudié par comparaison d'une base de référence contenant un plastifiant de synthèse, l'acétyl citrate de tributyle avec la même base où ce plastifiant est successivement remplacé par le carbonate de diisoamyle, le carbonate de dilauryle ou le carbonate de glycérol.

15

5.1. Analyses par DMA

5.1.1. *Mode opératoire*

La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) du film est effectuée par DMA (*Dynamical and Mechanical Analysis*).

La température de transition vitreuse caractérise la mobilité des chaînes du polymère. Une chaîne qui peut bouger facilement donnera un polymère avec une basse température de transition vitreuse, alors qu'une chaîne à mobilité réduite donne un polymère à haute T_g .

Ainsi il peut-être judicieux de rajouter un plastifiant à un polymère si celui possède une T_g trop haute. La molécule de plastifiant se loge entre les chaînes de polymère et les éloigne les unes des autres, augmentant ainsi le volume libre.

30

Les propriétés plastifiantes d'une molécule peuvent être caractérisées par la diminution de la température de transition vitreuse du polymère étudié.

Les mesures sont réalisées sur des films dont la formulation contient du carbonate de diisoamyle, du carbonate de dilauryle ou du carbonate de glycérol et comparées à celles obtenues avec un film formulé avec un plastifiant de référence, l'acétyl tributyl citrate.

5.1.2. Résultats

Ils sont donnés dans le tableau 2 ci dessous.

Tableau 2

Formulation	Température de transition vitreuse (°C)
Base incolore sans plastifiant	38,7
Base incolore + 5,57% d'acétyl tributyl citrate	22,3
Base incolore + 5,57% de carbonate de diisoamyle	33,5
Base incolore + 5,57% de carbonate de dilauryle	34,2
Base incolore + 5,57% de carbonate de glycérol	17,4

Ces résultats montrent clairement l'effet plastifiant des carbonates selon l'invention et de l'acétyl tributyl citrate. La diminution de la température de transition vitreuse de la base incolore est importante dès lors qu'on y ajoute une de ces molécules. On constate également qu'à concentration égale, l'effet plastifiant du carbonate de glycérol est plus important que celui du plastifiant de référence.

La mesure de la température de transition vitreuse de la nitrocellulose par DMA permet de mettre en évidence le meilleur pouvoir plastifiant du carbonate de glycérol par rapport au plastifiant de référence, l'acétyl tributyl citrate.

5.2. Dureté Persoz

5.2.1 *Mode opératoire*

La dureté Persoz est mesurée sur un pendule de Persoz selon le protocole établi par la Demanderesse et qui répond aux normes ASTM D 4366 et EN ISO 1522.

Les oscillations d'un pendule normalisé, reposant par une bille sur la surface à tester, possèdent un temps d'amortissement directement proportionnel à la dureté de cette surface.

L'efficacité d'un plastifiant se traduit par un nombre d'oscillations faible, c'est-à-dire un film mou qui amortit rapidement les oscillations du pendule.

La comparaison entre les plastifiants a été réalisée sur une composition standard, mettant en jeu des solvants d'origine naturelle.

La composition standard est donnée dans le tableau 3.

Tableau 3: Incolore de composition standard

Composition (Grade 25)	Taux (%)
Acétate d'isoamyle	29,45
Ethanol	29,45
Nitrocellulose E27	17,9
Nitrocellulose E24	
Plastifiant	9,9
Résine polyester	13,3
Total	100

5.2.2 Résultats

Ils sont donnés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4: Evolution de la dureté Persoz au cours de temps pour 4 plastifiants

Plastifiant	Dureté Persoz			
	30	60	120	240
Temps de séchage (min)	30	60	120	240
Acétyl tributyl citrate	44	75	116	138
Carbonate de diisoamyle	74	109	160	232
Carbonate de dilauryle	78	106	151	196
Carbonate de glycérol	15	26	35	46

5 Les résultats montrent l'évolution de la dureté d'un film au cours du temps. Les carbonates de diisoamyle et de dilauryle sont de bons plastifiants de la nitrocellulose, même si leur pouvoir plastifiant est plus faible que celui du plastifiant de référence. A

10 concentration égale, le pouvoir plastifiant du carbonate de glycérol apparaît bien plus important que celui de l'acétyle citrate de tributyle, plastifiant de synthèse, et utilisé dans des nombreuses compositions de vernis à

15 précédents résultats obtenus par analyse dynamique et mécanique.

Revendications

1. Composition cosmétique filmogène comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un polymère
5 filmogène, au moins un plastifiant et un milieu solvant, caractérisée en ce que le plastifiant comprend au moins un carbonate d'origine naturelle de formule (1)



dans laquelle

10 - soit R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 12 atomes de carbone, encore plus avantageusement
15 de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy,

- soit R_1 et R_2 forment ensemble une chaîne alkyle comprenant 2 à 3 atomes de carbone, lesdits atomes de
20 carbone pouvant éventuellement porter un ou plusieurs groupes hydroxy ou hydroxy(C_1 - C_3)alkyle.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le carbonate est d'origine naturelle, notamment
25 produit à partir de matières premières végétales et renouvelables.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le plastifiant est choisi
30 dans le groupe comprenant le carbonate de diisoamyle, le carbonate de dilauryle et le carbonate de glycérol.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le plastifiant est le carbonate de glycérol.
- 5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de formule (1) est présent en une teneur allant de 0,1 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition, avantageusement de 0,1 à 20%, encore plus avantageusement
10 de 1 à 10%.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polyuréthanes, les
15 polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyesteres, les polyamides, les polymères cellulosiques.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère filmogène est
20 la nitrocellulose.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la composition comprend un milieu solvant organique.
25
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la composition comprend un milieu aqueux.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le polymère filmogène est présent, en matières sèches, en une teneur allant de 1 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 10 % à 40 % en poids.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un additif choisi dans le groupe formé par les agents épaississants, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les colorants, les pigments, les actifs, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants.

12. Vernis à ongles comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

13. Procédé de maquillage ou de soin cosmétique des matières kératiniques, notamment des ongles, caractérisé par le fait que l'on applique sur les matières kératiniques une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Utilisation d'au moins un carbonate d'origine naturelle de formule (1)

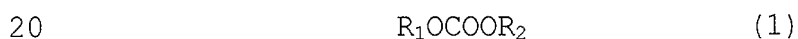


dans laquelle

- soit R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 12 atomes de carbone, encore plus avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy,

- soit R_1 et R_2 forment ensemble une chaîne alkyle comprenant 2 à 3 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone pouvant éventuellement porter un ou plusieurs groupes hydroxy ou hydroxy(C_1-C_3)alkyle comme agent plastifiant dans une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère filmogène et un milieu solvant.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le carbonate d'origine naturelle de formule (1)

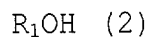


dans laquelle

- soit R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 12 atomes de carbone, encore plus avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy,

30 - soit R_1 et R_2 forment ensemble une chaîne alkyle comprenant 2 à 3 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone pouvant éventuellement porter un ou plusieurs

groupes hydroxy ou hydroxy(C₁-C₃)alkyle est préparé par réaction du DMC avec un ou deux alcools d'origine naturelle de formule (2)



5



dans lesquelles R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant, indépendamment l'un de l'autre, de 1 à 24 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 5 atomes de carbone, lesdits groupes alkyles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupe(s) hydroxy, en présence d'un catalyseur basique et sans solvant.

15



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 677083
FR 0600248

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		
X	WO 03/094870 A (FORMULE DIAMANCEL INC [CA]; GODBOUT GINETTE [CA]) 20 novembre 2003 (2003-11-20) * revendication 39 *	1-15	
X	FR 2 842 729 A1 (BERGERAC NC [FR]) 30 janvier 2004 (2004-01-30) * exemples 1-3 *	1-12,15	
X	US 6 254 878 B1 (BEDNAREK MILAN BOHUSLAV [US] ET AL) 3 juillet 2001 (2001-07-03) * colonne 8, ligne 51 - colonne 9, ligne 5; revendication 6 *	1-12,15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		26 octobre 2006	Werner, Stefan
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0600248 FA 677083**

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 26-10-2006

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03094870 A	20-11-2003	AU 2003223809 A1 EP 1526829 A1 JP 2005530764 T	11-11-2003 04-05-2005 13-10-2005
FR 2842729 A1	30-01-2004	AUCUN	
US 6254878 B1	03-07-2001	AUCUN	