



(72) MOUGIN, NATHALIE, FR

(71) L'OREAL, FR

(51) Int.Cl.⁷ C08F 265/06, A61K 7/48, A61K 7/40, C08F 265/10, A61K 7/021,
C08F 263/02, C08F 293/00

(30) 1999/04/06 (99 04 256) FR

(54) **COMPOSITION NOTAMMENT COSMETIQUE OU
PHARMACEUTIQUE COMPRENANT DES POLYMERES
AYANT UNE STRUCTURE EN ETOILES, LESDITS
POLYMERES ET LEUR UTILISATION**

(54) **COSMETIC OR PHARMACEUTICAL COMPOSITION
INCLUDING POLYMERS HAVING A STAR STRUCTURE,
THE SAID POLYMERS AND THEIR USE**

(57) La présente invention a trait à une composition, notamment cosmétique, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Ces compositions trouvent une application particulière dans le domaine du soin de la peau, notamment du visage, et plus spécialement pour le traitement, c'est-à-dire la diminution, l'effacement et/ou le lissage des rides et/ou ridules de la peau.

ABREGE DESCRIPTIF

La présente invention a trait à une composition, notamment cosmétique, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Ces compositions trouvent une application particulière dans le domaine du soin de la peau, notamment du visage, et plus spécialement pour le traitement, c'est-à-dire la diminution, l'effacement et/ou le lissage des rides et/ou ridules de la peau.

**Composition notamment cosmétique ou pharmaceutique comprenant
des polymères ayant une structure en étoiles,
lesdits polymères et leur utilisation**

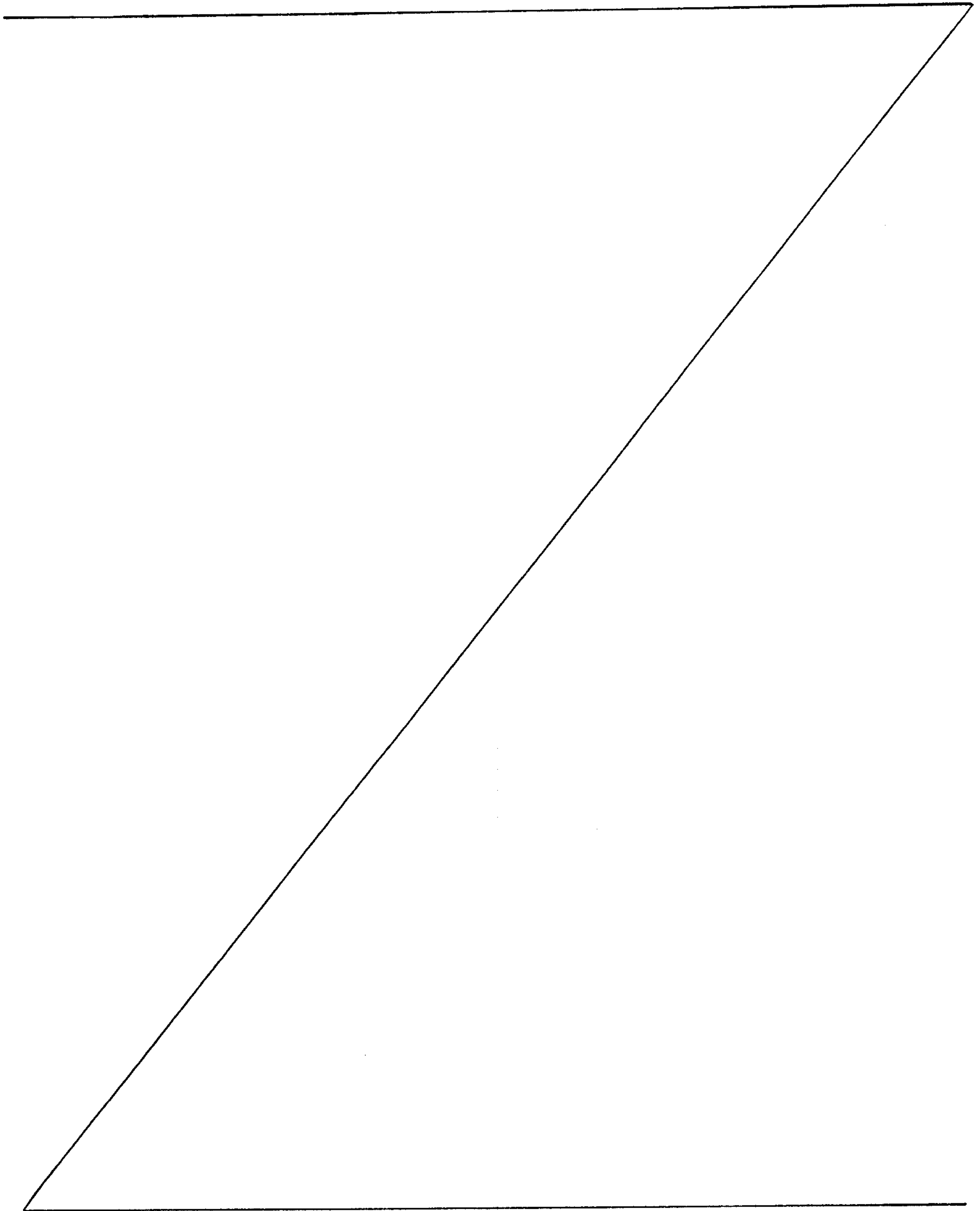
La présente invention a trait à une composition, notamment cosmétique, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Ces compositions trouvent une application
10 particulière dans le domaine du soin de la peau, notamment du visage, et plus spécialement pour le traitement, c'est-à-dire la diminution, l'effacement et/ou le lissage des rides et/ou ridules de la peau des êtres humains.

Au cours du processus de vieillissement, il apparaît différents signes caractéristiques sur la peau tels que l'apparition de ridules et/ou de rides, en augmentation avec l'âge. On constate en particulier une désorganisation du "grain" de la peau,
20 c'est-à-dire que le micro-relief est moins régulier et présente un caractère anisotrope.

Il est connu de traiter ces signes du vieillissement en utilisant des compositions contenant des actifs capables de lutter contre le vieillissement, tels que les α -hydroxyacides, les β -hydroxyacides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Toutefois, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être
30 efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application.

1a

Or, on cherche de plus en plus à obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue.



Il a alors notamment été proposé d'utiliser une dispersion aqueuse de particules de polymère comme agent tenseur de la peau, conduisant à un camouflage des rides par lissage de la peau.

Toutefois, ces compositions se présentent toujours sous forme aqueuse, ce qui
5 peut entraîner, d'une part, des problèmes bactériologiques, et surtout, d'autre part, un démaquillage trop aisé en présence d'eau. En effet, il n'est pas possible, avec cette solution, de préparer une composition présentant une bonne rémanence à l'eau.

10 La demanderesse a constaté que, de façon surprenante et inattendue, l'utilisation de polymères bien particuliers, présentant une structure ordonnée spécifique, pouvait permettre l'obtention d'une composition susceptible d'être appliquée sur la peau et qui pouvait permettre d'améliorer le 'camouflage' et/ou d'estomper les rides et/ou ridules déjà formées.

15 En effet, les polymères mis en œuvre dans la présente invention ont des caractéristiques physiques bien déterminées et constituent des agents tenseurs particulièrement efficaces. On entend par « agent tenseur » des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et, par cet effet de tension, lisser la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les
20 rides et les ridules.

Par ailleurs, les compositions ainsi obtenues présentent une bonne rémanence à l'eau.

Ainsi, un objet de la présent invention est un polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I) :



5

dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2,

10 - $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$ représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères Mi polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation pj , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,

- i étant supérieur ou égal à 1, et pj étant supérieur ou égal à 2;

15 ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères Mi dont l'homopolymère correspondant présente une Tg supérieure ou égale à environ 10°C, de préférence supérieure ou égale à 15°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C;

20 - ce ou ces monomères Mi étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 45% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 75-90% en poids, par rapport au poids total de monomères.

Un autre objet de l'invention est une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que ci-dessus.

Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique de la peau du visage, du cou, des mains et/ou du corps, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une composition cosmétique telle que ci-dessus.

- 5 Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée consistant à appliquer sur celle-ci une composition cosmétique telle que ci-dessus, en une quantité efficace pour estomper la ride ou la ridule par effet tenseur.
- 10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un polymère tel que ci-dessus, dans une composition cosmétique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, effacer, camoufler et/ou estomper les rides et/ou les ridules de la peau.
- 15 Les compositions selon l'invention présentent une texture légère et sont très confortables à porter tout au long de la journée. Elles permettent l'obtention d'un film de très bonne tenue, mou, souple, élastique et flexible sur la peau; il suit les mouvements du support sur lequel il est déposé, sans se craqueler et/ou se décoller. Il adhère notamment parfaitement sur la peau du visage.
- 20 Les compositions selon l'invention sont facilement applicables et s'étalent aisément. Elles permettent d'estomper immédiatement après application les rides et les ridules à la surface de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent notamment être appliquées sur le visage et/ou sur le cou, notamment sur le décolleté.

Les compositions peuvent être aisément démaquillées, par exemple à l'aide d'un démaquillant usuel notamment à base huileuse.

La composition selon l'invention comprend donc un polymère dont la structure en "étoiles" peut être illustrée, de manière générale, par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- 10 - A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 4 et 10,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pi}]$ représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères Mi polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation pj , chaque branche étant identique ou différente,
- 15 et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A;
- i étant supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 2 et 10;
- pj étant supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 10 et 20 000.

De préférence, les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire supérieure ou égale à 500, pouvant aller jusqu'à 2 000 000.

Dans un mode de réalisation préférée, le polymère utilisé dans le cadre de la présente invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée, également appelée polymérisation radicalaire "vivante". Cette technique permet no-

tamment de surmonter les limitations inhérentes à la polymérisation radicalaire classique, c'est-à-dire qu'elle permet notamment de contrôler la longueur des chaînes du polymère formé, et de ce fait d'obtenir des structures blocs.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, 5 réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique, de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer, de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en 10 formant des espèces actives dites "dormantes" à l'aide de liaison de faible énergie de dissociation.

En particulier, on peut citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C—ONR (par réaction avec un nitroxy); ceci est notamment illustré par l'article "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy- 15 functionalized terminator", publié dans Macromolecules 1997, volume 30, pp. 4238-4242.

On peut également citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C—halogénure (en présence de complexe métal/ligand). On parle alors de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP. Ce type de 20 polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité en poids des chaînes.

D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation :

- d'un ou plusieurs monomères polymérisables radicalairement, en présence
- d'un initiateur ayant au moins un atome ou un groupe radicalairement transférable,
- d'un composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une
- 5 étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", et
- d'un ligand, pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, ou
- 10 parmi les composés comprenant un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison π ou σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

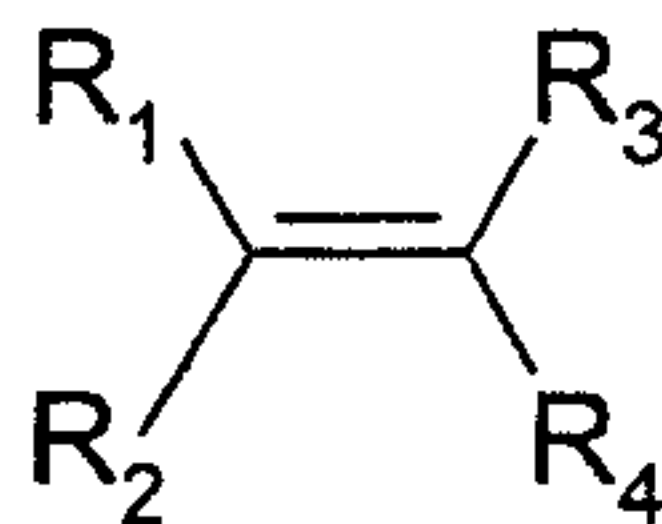
Ce procédé est en particulier illustré dans la demande WO97/18247, dont l'homme du métier pourra tirer enseignement pour préparer les polymères entrant dans le

15 cadre de la présente invention.

La nature et la quantité des monomères, initiateur(s), composé(s) comprenant le métal de transition et ligand(s) seront choisies par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, en fonction du résultat recherché.

20

En particulier, les monomères "M" peuvent être choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi :

5

- un atome d'hydrogène;

- un atome d'halogène;

10 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH;

15 - un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;

20 - un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;

- un radical choisi parmi CN, C(=Y)R⁵, C(=Y)NR⁶R⁷, YC(=Y)R⁵, NC(=Y)R⁵ cyclique, SOR⁵, SO₂R⁵, OSO₂R⁵, NR⁸SO₂R⁵, PR⁵₂, P(=Y)R⁵₂, YPR⁵₂, YP(=Y)R⁵₂, NR⁸₂ qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel R⁸, aryle et hétérocyclyle.

avec : - Y représente O, S ou NR⁸ (de préférence O),

- 5 - R⁵ représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec M' = métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocyclyloxy;
- 10 - R⁶ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que R⁶ et R⁷ peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
- R⁸ représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle;
- 15 - un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné,
- 20 saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;

- un radical -OCOR" dans lequel R" est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;

- 5 - un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocycloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone.

10

Par siloxane, on entend un composé comprenant des motifs $(-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{O}-)_n$, dans lesquels R^a et R^b peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène; un halogène; un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; un radical hydrocarboné cyclique ayant 1 à 20 atomes de carbone; n étant supérieur ou égal à 1.

15

Notamment on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) comprenant 1 à 200, de préférence moins de 100, motifs de répétition.

- 20 Par ailleurs, R^1 et R^3 peuvent être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule $(\text{CH}_2)_n$, qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.

Par 'aryle' ou 'hétérocyclyle' on entend la définition communément comprise par l'homme du métier et qui peut être illustrée par l'art antérieur WO97/18247.

De préférence, on peut choisir les monomères M dans le groupe constitué par :

- 5 - les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;
- 10 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
 - les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
 - les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools ali-
- 15 phatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₆, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;
 - la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrrimidines;
- 20 les vinylimidazoles; les vinyl cétones;
 - les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄) (méth)acrylamides ;

- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;
- les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiel-
- 5 lement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium;
- les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine
- 10 par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);
- les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
- leurs mélanges.

15

Les monomères particulièrement préférés sont choisis parmi :

- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en C_1 - C_{20} ;
- 20 - les esters (méth)acryliques en C_1 - C_{20} à motifs perfluoroalkyle;
- les esters(méth)acryliques en C_1 - C_{20} à motifs siloxane;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C_1 - C_{20} telles que

le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄) (méth)acrylamides ;

- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ ;

5 - la vinylcaprolactame ;

- le styrène éventuellement substitué;

- leurs mélanges.

Dans le cadre de la présente invention, l'initiateur peut être tout composé, notamment moléculaire ou polymérique, ayant au moins deux atomes et/ou groupes radicalairement transférables par polymérisation.

Notamment, l'initiateur peut être un oligomère ou un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, par polycondensation, par polymérisation anionique ou cationique, ou par ouverture de cycles.

15 Lesdits atomes et/ou groupes transférables peuvent être situés aux extrémités de la chaîne polymérique ou le long du squelette.

En particulier, on peut citer les composés correspondant à l'une des formules suivantes :

20

- R¹¹CO-X

- R¹¹_x R¹²_y R¹³_z C-(RX)_t dans laquelle x, y et z représentent un entier allant de 0 à 4, t un entier allant de 1 à 4, et x+y+z= 4-t;

- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et $x+y=12$;
- 5 - $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, insaturé) dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 5, y représente un entier allant de 1 à 6, et $x+y=6$;
- $[-(R^{11})(R^{12})(R^{13})C-(RX)-]_n$ dans laquelle n est supérieur ou égal à 1; cyclique ou linéaire;
- 10 - $[-(R^{12})_x C_6 (RX)_y - R^{11}-]_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=4$ ou 6; cyclique ou linéaire;
- 15 - $[-(R^{12})_x C_6 (RX)_y - R^{11}-]_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 12, y représente un entier allant de 1 à 12, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=10$ ou 12; cyclique ou linéaire;
- $R^{11}R^{12}R^{13}Si-X$
- 20 - $[-OSi (R^{11})_x (RX)_y]_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=2$;
- $R^{11}R^{12}N-X$

- $R^{11}N-X_2$
- $(R^{11})_xP(O)_y-X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2,
5 et $x+y = 5$;
- $(R^{11}O)_xP(O)_y-X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2,
et $x+y = 5$;
- 10 - $-[(R^{11})_tN_zP(O)_x(O-RX)_y-]_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x représente un
entier allant de 0 à 4, y représente un entier allant de 1 à 5, z représente un entier
allant de 0 à 2 et t représente un entier allant de 0 à 3, et n est supérieur ou égal à
1;
- 15 dans lesquelles :
- R, R^{11} , R^{12} et R^{13} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hy-
drogène ou d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préfé-
rence 1-10 et plus préférentiellement 1-6 atomes de carbone; un radical cycloal-
20 kyle ayant 3-8 atomes de carbone; un radical $-C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$ ou $-R^8_3Si$
(voir les définitions de R^5 à R^8 ci-dessus); $-COCl$, $-OH$, $-CN$, un radical alkényle ou
alkynyle ayant 2-20, de préférence 2-6, atomes de carbone; un radical oxiranyle,
glycidyle, alkylène ou alkénylène substitué avec un oxiranyle ou un glycidyle; un
radical aryle, heterocyclyle, aralkyle, aralkenyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes

de carbone dans lequel tout ou partie des atomes d'hydrogène sont substitués soit par des atomes d'halogènes tels que fluor, chlore ou brome, soit par un groupe alcoxy ayant 1-4 atomes de carbone ou par un radical aryle, heterocyclyle, -C(=Y)R⁵, -C(=Y)NR⁶R⁷, oxiranyle, glycidyle;

5

- X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, I, ou un radical -OR', -SR, -SeR, -OC(=O)R', -OP(=O)R', -OP(=O)(OR')₂, -OP(=O)OR', -O-NR'₂, -S-C(=S)NR'₂, -CN, -NC, -SCN, -CNS, -OCN, -CNO et -N₃, dans lequel R' représente un radical alkyle ayant 1-20 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs
 10 atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore; et R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10, atomes de carbone; le groupement -NR'₂ pouvant en outre représenter un groupement cyclique, les deux groupes R' étant joints de manière à former un hétérocycle à 5, 6 ou 7 membres.

15

De préférence, X représente un atome d'halogène et notamment un atome de chlore ou de brome.

De préférence, on choisit l'initiateur parmi les composés de formule

20 - $R^{13}_x C_6 - (RX)_y$ (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et x+y= 12 ;

- $[-(R^{12})_x C_6 (RX)_y - R^{11}-]_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=4$ ou 6; cyclique ou linéaire; et
- 5 - $[-OSi (R^{11})_x (RX)_y]_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=2$.

En particulier, on peut citer comme initiateur, les composés suivants :

- l'octa-2-isobutyrylbromide-octatertiobutyl-calix(8)arène,
- 10 - l'octa-2-propionylbromide -octatertiobutyl-calix(8)arène, et
- l'hexakis α -bromométhylbenzène.

- Le composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", peut
- 15 être choisi parmi ceux qui correspondent à la formule $M^{n+}X'_n$, dans laquelle :
- M peut être choisi parmi Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta et Zn,
 - X' peut représenter un halogène (brome ou chlore notamment), OH, $(O)_{1/2}$, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone, $(SO_4)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$, $(HPO_4)_{1/2}$, (H_2PO_4) ,
 - 20 un radical triflate, hexafluorophosphate, methanesulfonate, arylsulfonate, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO, N_3 et $R'CO_2$, dans lequel R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone, et R' représente H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué par un ou plusieurs

atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore;

- n est la charge du métal.

De préférence, on choisit M représentant le cuivre ou le ruthénium, et X' repré-
5 sentant le brome ou le chlore.

En particulier, on peut citer le bromure de cuivre.

Parmi les ligands susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente inven-
tion, on peut citer les composés comprenant au moins un atome d'azote, d'oxy-
10 gène, de phosphore et/ou de soufre, susceptibles de se coordonner par une liai-
son σ au composé comprenant un métal de transition.

On peut aussi citer les composés comprenant au moins deux atomes de carbone
susceptibles de se coordonner par une liaison π audit composé comprenant un
métal de transition.

15 On peut encore citer les composés comprenant au moins un atome de carbone
susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un
métal de transition, mais qui ne forment pas de liaison carbone-carbone avec le
monomère lors de la polymérisation, c'est-à-dire qui ne participent pas à des réac-
tions de β -addition avec les monomères.

20 On peut encore citer les composés susceptibles de se coordonner par une liaison
 μ ou η audit composé comprenant un métal de transition.

Notamment, on peut citer les composés de formule : $R^9-Z-(R^{14}-Z)_m-R^{10}$

dans laquelle :

- R^9 et R^{10} sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical $-C(=Y)R^5$ ou $-C(=Y)NR^6R^7$ et/ou $YC(=Y)R^8$ (voir les définitions de R^5 à R^8 et Y ci-dessus); étant donné que R^9 et R^{10} peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé;
- 10 - R^{14} représente, indépendamment les uns des autres, un groupe divalent choisi parmi les alcanediyles ayant 2-4 atomes de carbone; les alkénylènes ayant 2-4 atomes de carbone; les cycloalcanediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les cycloalkènediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les arènediyles et les hétérocyclylènes;
- 15 - Z représente O , S , NR^{15} ou PR^{15} avec R^{15} représentant H ; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical $-C(=Y)R^5$ ou $-C(=Y)NR^6R^7$ et/ou $YC(=Y)R^8$ (voir les définitions de R^5 à R^8 et Y ci-dessus);
- 20 - m est compris entre 0 et 6.

On peut également citer les composés de formule : $R^{20}R^{21}C[C(=Y)R^5]$

dans laquelle :

- R^{20} et R^{21} sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; étant donné que R^{20} et R^{21} peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé; étant
5 donné que chaque radical peut en outre être substitué avec un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical aryle;

- R^5 et Y étant définis ci-dessus.

10 On peut encore citer comme ligands, le monoxyde de carbone; les porphyrines et les porphycènes, éventuellement substitués; l'éthylènediamine et le propylènediamine, éventuellement substitués; les multiamines avec amines tertiaires telles que le pentaméthyl-diéthylènetriamine; les aminoalcools tels que l'aminoéthanol et l'aminopropanol, éventuellement substitués; les glycols tels que l'éthylèneglycol ou
15 le propylèneglycol, éventuellement substitués; les arènes tels que le benzène, éventuellement substitués; le cyclopentadiène, éventuellement substitué; les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées; l'acétonitrile; la 1,10-phénanthroline; les cryptands et les éthers-couronnes; la spartéine.

20 Les ligands préférés sont choisis notamment parmi les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées par des radicaux alkyls en C2-C15, en particulier en C6-C12, et notamment le radical nonyle; les multiamines avec amines tertiaires telles que la pentaméthyl-diéthylènetriamine.

La polymérisation des monomères, en présence de l'initiateur, du composé comprenant un métal de transition et du ligand qui joue le rôle d'activateur, conduit à l'obtention d'un polymère ayant une structure d'étoiles, qui peut être représentée par la formule (I) donnée ci-dessus, dans laquelle les monomères se sont polymérisés pour donner "n" chaînes polymériques, semblables ou différentes, toutes reliées à un centre multifonctionnel A qui dérive de l'initiateur.

On a constaté que pour atteindre le but poursuivi par la présente invention, c'est-à-dire obtenir une composition qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur et qui soit en particulier confortable à appliquer et à porter, tout en permettant d'estomper les ridules/rides, il était nécessaire de choisir un polymère répondant aux critères suivants :

- il doit comprendre un ou plusieurs monomères M_i dont l'homopolymère correspondant présente une T_g supérieure ou égale à environ 10°C , de préférence supérieure ou égale à 15°C , et encore mieux supérieure ou égale à 20°C ;
- ce ou ces monomères M_i étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 45% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 75-90% en poids, par rapport au poids total de monomères.

Il n'est pas nécessaire que le polymère comprenne d'autres monomères.

Toutefois, il est possible qu'il comprenne en outre un ou plusieurs monomères M_j dont l'homopolymère correspondant présente une T_g inférieure ou égale à environ

10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, et encore mieux inférieure ou égale à 0°C.

Dans ce cas, ce ou ces monomères Mj sont présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 55% en poids, de préférence en une quantité
5 comprise entre 1 et 45% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-25% en poids, par rapport au poids total de monomères.

La mesure de Tg (température de transition vitreuse) est effectuée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418-97.

10

Les polymères tels que définis dans la présente invention doivent être filmogènes ou peuvent être rendus filmogènes par addition d'un agent auxiliaire de filmification. Par filmogène, on entend que le polymère, après application sur un support et évaporation du solvant (aqueux ou organique) conduit à un film transparent et

15 non craquelé.

Un tel agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et peut être notamment choisi parmi les agents plastifiants et/ou parmi les agents de coalescence. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange :

20 - les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther, le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;

- les esters de glycérol, tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le triacétate de glycérol (triacétine);
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le propylène glycol méthyléter, le propylène glycol éthyléter, le propylène glycol butyléter, le dipropylène glycol méthyléter, le di-
5 propylène glycol butyléter, le dipropylène glycol éthyléter, le tripropylène glycol butyléter, le tripropylène glycol méthyléter;
- des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébaçates,
- 10 - des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone oxyéthylénées.

La quantité d'agent auxiliaire de filmification peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition des propriétés
15 cosmétiquement acceptables.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on choisit un polymère, éventuellement en association avec des agents auxiliaires de filmification, permettant l'obtention d'un film ayant la caractéristique physico-chimique suivante :

20

- une rétraction du stratum corneum isolé supérieure à environ 1%, de préférence supérieure ou égale à 1,1%, mesurée à l'aide d'un dermomètre, à 30°C, sous une humidité relative de 40%, pour une concentration de 7% de polymère dans un solvant tel que l'isododécane ou l'eau.

De préférence, le film présente également un module d'élasticité (module de Young) compris entre 10^8 et $9 \cdot 10^9$ Pa (ou N/m²), de préférence compris entre $5 \cdot 10^8$ et $8,5 \cdot 10^9$ Pa, préférentiellement compris entre 10^9 et $8 \cdot 10^9$ Pa.

- 5 Ceci correspond à un module d'élasticité supérieur, de préférence au moins 10 à 100 fois supérieur, à celui du stratum corneum; l'utilisation d'un polymère possédant un tel module de Young permet d'obtenir à la fois une efficacité immédiate et persistante et un bon confort dans l'effet tenseur, c'est-à-dire sans tiraillement excessif.

10

Les méthodes de mesure sont décrites avant les exemples.

Le pH de la composition est généralement voisin du pH de la peau, c'est-à-dire d'environ 5 à environ 8, et de préférence 5,5 à 6,5.

15

Les polymères tels que ci-dessus définis peuvent être présents dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique.

- Lesdits polymères peuvent être présents dans les compositions selon l'invention
20 en une quantité aisément déterminable par l'homme du métier selon l'application envisagée, et qui peut être comprise entre 1-95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1,5-90% en poids et préférentiellement entre 2-50% en poids.

Les compositions notamment cosmétiques selon l'invention comprennent donc en outre un milieu physiologiquement acceptable, qui peut être choisi par l'homme du métier selon l'application envisagée.

- 5 Ce milieu peut comprendre une phase aqueuse et/ou une phase grasse. Il peut également être anhydre.

La phase aqueuse peut comprendre de l'eau et/ou une eau thermale et/ou une eau de source et/ou une eau minérale et/ou une eau florale.

- Elle peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques cosméti-
10 quement acceptables ou bien un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables. Parmi ces solvants organiques, on peut citer :

- les alcools en C_1 - C_4 tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- les éthers tels que le diméthoxyéthane ;
- 15 - les cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone ;
- les esters d'acide carboxylique inférieurs en C_1 - C_3 tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle.

- La phase grasse peut comprendre des huiles, volatiles ou non, des gommes et/ou
20 des cires usuelles, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges, et notamment :

- des huiles de silicone, volatiles ou non, linéaires, ramifiées ou cycliques, éventuellement organomodifiées; des silicones phénylées; des résines et des gommes de silicone liquides à température ambiante;

- des huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- des huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène, la lanoline;
- des huiles d'origine végétale telles que les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de
5 sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'avocat, d'amande douce, de ricin, les triglycérides des acides caprylique/caprique; l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de coprah;
- des huiles de synthèse telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines; les alcools gras; les esters d'acides gras;
- 10 - des huiles fluorées et perfluorées; des huiles de silicones fluorées;
- des cires choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues, telles que les cires de paraffine, les cires de polyéthylène, les cires de Carnauba, de Candellila; les cires d'abeilles; la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres
15 de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, l'ozokérite, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch; les cires de silicone; leurs mélanges.

La composition peut en outre comprendre au moins un colorant hydrosoluble et/ou au moins un pigment, utilisés de manière usuelle dans le domaine de la cosmétique et du maquillage. Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0-20% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 1-5%. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et nanopigments minéraux, les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium. Parmi les colorants hydrosolubles, on peut citer les colorants usuels du domaine considéré tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

Par ailleurs, la composition selon l'invention peut contenir des adjuvants couramment utilisés dans les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment destinées à une application topique. En particulier, ces compositions peuvent comprendre :

- des actifs cosmétiques et/ou pharmaceutiques tels que les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les émoullients, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les sé-

- questrants, des filtres UV, des céramides; des agents anti-radicaux libres; des agents amincissants; des bactéricides; des antipelliculaires; des complexants; des absorbeurs d'odeur; des actifs de soin tels que des antiacnéiques; des agents anti-chute des cheveux; des agents antifongiques ou antiseptiques; des antitrans-
- 5 pirant, des anti-bactériens;
- des charges, des nacres, des laques; des épaississants, des gélifiants; des polymères notamment fixants ou conditionneurs; des agents propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants; des plastifiants; des tensioactifs;
 - des polymères hydrophiles additionnels, tels que les alcools polyvinyliques et
- 10 leurs copolymères; les polysaccharides ou les polymères cellulosiques; les protéines naturelles ou les polypeptides synthétiques;
- des polymères hydrosolubles.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels adjuvants,

15 et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes et

20 en particulier sous forme d'émulsions huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiples, de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, ou de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème ou gel; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant de type lotion ou sérum; de solutions aqueuses, hydroalcooliques, huileuses ou en milieu solvant; de gels aqueux ou huileux; de microémulsions; de

microcapsules; de microparticules ou de dispersions vésiculaires de type ionique ou non ionique; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple; sous forme solide telle que de stick ou bâton.

- 5 Ainsi, lorsque la composition de l'invention est une émulsion, la proportion de la phase grasse peut aller de 5 à 80 % en poids, et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les matières grasses, les émulsionnants et les coémulsionnants utilisés dans la composition sous forme d'émulsion sont choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine consi-
10 déré. L'émulsionnant et le coémulsionnant peuvent être présents, dans la composition, en une proportion allant de 0,3 à 30 % en poids, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. Comme émulsionnants et coémulsionnants utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de PEG-50 et le
15 stéarate de PEG-40, et les esters d'acide gras et de polyol tels que le stéarate de glycéryle et le tristéarate de sorbitan.

Ces compositions peuvent être plus ou moins fluides et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une
20 pâte, d'une mousse. Elles peuvent éventuellement être appliquées sur la peau sous forme d'aérosol. Elles peuvent également se présenter sous forme solide.

Les compositions selon l'invention trouvent une application notamment comme compositions cosmétiques ou pharmaceutiques pour la peau, les muqueuses, les semi-muqueuses et/ou le cuir chevelu.

Elles trouvent une application toute particulière en tant que produit de protection
5 ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment en tant que composition anti-rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau; on peut également envisager une application dans le domaine des compositions de maquillage de la peau du visage ou du corps, telles que les rouges à lèvres, les fonds de teint, les crèmes teintées; ou les compositions anti-
10 solaires ou de bronzage artificiel.

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

A/ Mesure du module de Young (ou module d'élasticité)

15 Le module de Young (module d'élasticité) est mesuré selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.

Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 7 jours à 21°C et sous une humidité relative de
20 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns.

Les échantillons mesurés ont une largeur de 5 mm et une épaisseur de 100 microns. La distance entre les mors est de 25 mm. La vitesse de traction est de 1000 mm par minute.

B/ Méthode de mesure de rétraction

Le principe consiste à mesurer avant traitement et après traitement la longueur d'une éprouvette de stratum cornéum isolé et de déterminer le pourcentage de rétraction de l'éprouvette.

- 5 On utilise des éprouvettes de 1 cm x 0,4 cm de stratum cornéum, d'épaisseur allant de 10 à 20 μm disposées sur l'extensiomètre MTT 610 commercialisé par la société DIASTRON.

L'éprouvette est placée entre 2 mâchoires puis laissée pendant 12 heures dans une atmosphère à 30°C et 40 % d'humidité relative.

- 10 On tracte à la vitesse de 2 mm/minute l'éprouvette d'une longueur comprise entre 5 et 10% de la longueur initiale pour déterminer la longueur L_1 à partir de laquelle l'éprouvette commence à exercer une force sur les mâchoires et détectée par l'appareil.

- On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le stratum cornéum 2 mg
15 d'une composition aqueuse à 7 % en poids de polymère. Après évaporation totale de la composition, on tracte l'éprouvette dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour déterminer également la longueur L_2 pour l'éprouvette traitée.

- 20 Le pourcentage de rétraction est déterminé par le rapport : $100 \times (L_2 - L_1)/L_1$.

Exemple 1 : Préparation de l'initiateur

L'initiateur préparé est le 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-2-propionylbromide-

49,50,51,52,53,54,55,56-octatertiobutyl-calix(8)arène (M = 2378 g).

Les réactifs utilisés sont les suivants :

- | | | |
|---|---|--------|
| | - 4-tertiobutyl-calix(8)arène (M = 1298g) | 15 g |
| 5 | comportant 8 motifs phénols (Aldrich) | |
| | - 2-bromopropionylbromide de formule $\text{CH}_3\text{-CHBr-COBr}$ | 59,9 g |
| | - triéthylamine | 28 g |
| | - tétrahydrofurane (THF) | 120 g |
- 10 Dans un ballon muni d'agitation et d'un thermomètre, on ajoute le 4-tbutyl-calix(8)arène et le solvant THF; on laisse sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante.
- On ajoute ensuite la triéthylamine, ce qui prend environ 15 minutes.
- On ajoute alors le 2-bromopropionylbromide préalablement dissous dans le THF, à
- 15 une température de 5°C environ, ce qui prend 1h30 environ.
- On laisse sous agitation durant 12 heures au moins, à 5°C, puis on laisse progressivement remonter la température jusqu'à température ambiante.
- On concentre la solution obtenue par évaporation du THF. On précipite dans un mélange eau/glace, puis on extrait à l'éther éthylique et on sèche sur sulfate de
- 20 magnésium.
- On concentre la solution obtenue et on précipite dans un mélange méthanol/glace (90/10) dans un rapport composé/précipitant de 1/5.
- On obtient 23 g de composé, se présentant sous forme de poudre, soit un rendement de 85%.

La caractérisation est effectuée par RMN/ GPC ou HPLC. Le composé obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

5 **Exemple 2 : Préparation d'un polymère-étoile à 8 branches dont chaque branche est un copolymère bloc**

1/ Première étape : préparation d'un polymère-étoile à 8 branches de polyméthacrylate d'isobutyle

10

Les réactifs employés sont les suivants:

	- monomère 1: méthacrylate d'isobutyle ($T_g = 53^{\circ}\text{C}$)	105 g
	- monomère 2 : acrylate de butyle ($T_g = -50^{\circ}\text{C}$)	15 g
	- initiateur (préparé selon l'exemple 1)	1,19 g
15	(correspondant à $4 \cdot 10^{-3}$ mole de RBr)	
	- CuBr (correspondant à $4 \cdot 10^{-3}$ mol)	0,57 g
	- Bipyridine (correspondant à $8 \cdot 10^{-3}$ mol)	1,25 g

Les monomères sont préalablement distillés.

20 Dans un réacteur hermétique, flambé et comportant une arrivée d'azote, on mélange les réactifs sauf les monomères, puis on ajoute le monomère 1.

On chauffe, sous azote, à 120°C environ puis on laisse réagir à 120°C pendant 4 heures, en coupant l'arrivée d'azote.

2/ Deuxième étape : formation du deuxième bloc à l'extrémité de chaque branche

On ajoute alors le monomère 2 et on laisse à nouveau réagir à 120°C, pendant 4 heures.

5

Après réaction, on laisse refroidir le mélange réactionnel; on obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On passe la solution de polymère sur alumine neutre et on précipite la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/eau (80/20) dans un rapport polymère/précipitant de 1/5.

10

On obtient 95 g de polymère se présentant sous forme de produit visqueux, soit un rendement de 95%.

Ce polymère est un polymère-étoiles à 8 branches de polyméthacrylate d'isobutyle, dont chaque branche est un copolymère bloc : le calix(polyméthacrylate

15 d'isobutyle-bloc-polyacrylate de butyle).

La caractérisation est effectuée par GPC : THF équivalent polystyrène linéaire, détection diffusion de lumière : 304 000 g/mol (masse théorique : 240 000 environ); indice de polydispersité : 1,38.

20 Le polymère obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

Rétractation du stratum cornéum : 1,1%.

Exemple 3 : Sérum anti-rides

On prépare un sérum à appliquer sur le cou et le visage, comprenant :

- polymère de l'exemple 2, en solution à 7% en poids

dans l'isododécane

100%

5

On obtient un sérum qui s'applique aisément sur la peau.

REVENDICATIONS

1. Polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I):



dans laquelle:

- 10 - A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$ représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères M_i polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation p_j , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,
- i étant supérieur ou égal à 1, et p_j étant supérieur ou égal à 2;
- 20 ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères M_i dont l'homopolymère correspondant présente une T_g supérieure ou égale à 10°C,
- ce ou ces monomères M_i étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale de 45% en poids par rapport au poids total de monomères.

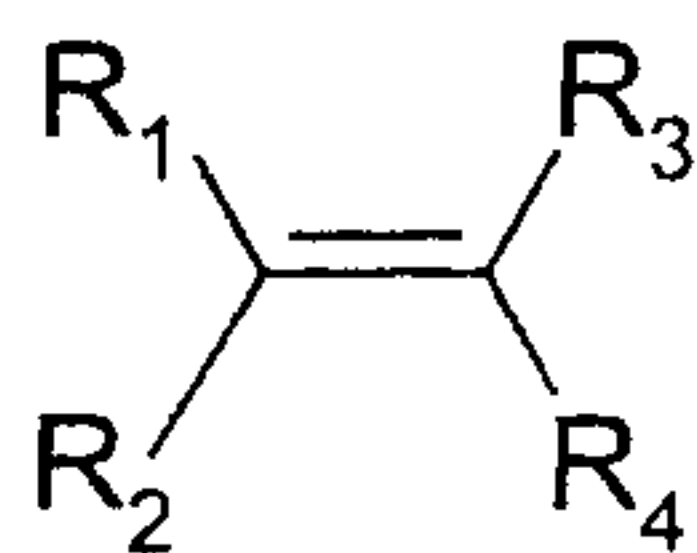
2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel le T_g est supérieure ou égale à 15°C.

3. Polymère selon la revendication 2, dans lequel le T_g est supérieure ou égale à 20°C.

4. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les monomères M_i sont présents en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids par rapport au poids total du monomère.
5. Polymère selon la revendication 4, dans lequel M_i est présent en une quantité comprise entre 75 et 90% en poids par rapport au poids total du monomère.
6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant en outre un ou plusieurs monomères M_j dont
10 l'homopolymère correspondant présente une T_g inférieure ou égale à 10°C, ce ou ces monomères M_j étant présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 55% en poids par rapport au poids total de monomères.
7. Polymère selon la revendication 6, dans lequel T_g est inférieure ou égale à 5°C.
8. Polymère selon la revendication 7, dans lequel T_g est inférieure ou égale à 0°C.
9. Polymère selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel les monomères M_j sont présents en une
20 quantité entre 1 et 45% en poids par rapport au poids total de monomères.
10. Polymère selon la revendication 9, dans lequel les monomères M_j sont présents en une quantité variant de 10 à 25% en poids par rapport au poids total de monomères.
11. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel les chaînes polymériques se présentent sous

forme de blocs, de masse moléculaire comprise entre 500 et 2 000 000.

12. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les monomères sont choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule:



10

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi:

- un atome d'hydrogène;
- un atome d'halogène;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH;
- un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10 atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs halogènes;
- un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
- un radical choisi parmi CN , $C(=Y)R^5$, $C(=Y)NR^6R^7$, $YC(=Y)R^5$, $NC(=Y)R^5$ cyclique, SOR^5 , SO_2R^5 , OSO_2R^5 , $NR^8SO_2R^5$, PR^5_2 , $P(=Y)R^5_2$, YPR^5_2 , $YP(=Y)R^5_2$, NR^8_2 qui

20

peut être quaternisé avec un groupe additionnel R^8 ,
aryle et hétérocyclyle;

avec:

- Y représente O, S ou NR^8 ,
- R^5 représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec $M' =$ métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocycliloxy;
- R^6 et R^7 représentent, indépendamment l'un de
10 l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone; étant donné que R^6 et R^7 peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2 à 7, atomes de carbone;
- R^8 représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone ou un radical aryle;
- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs halogènes;
- 20 - un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical -OCOR" dans lequel R" est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, substitué ou non par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes,
- un radical comprenant au moins un atome de silicium;

- les radicaux R^1 et R^3 pouvant être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule $(CH_2)_n$, qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.

13. Polymère selon la revendication 12, dans lequel le radical alkyle, linéaire ou ramifié a de 1 à 6 atomes de carbone.

14. Polymère selon la revendication 13, dans lequel le
10 radical alkyle, linéaire ou ramifié a de 1 à 4 atomes de carbone.

15. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel le radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié a de 2 à 6 atomes de carbone.

16. Polymère selon la revendication 15, dans lequel le radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié a de 2 à 4 atomes de carbone.

17. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel Y représente O.

20 18. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel R^6 et R^7 forment un groupe alkylène ayant de 2 à 5 atomes de carbone.

19. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, dans lequel R qui est compris dans le radical $-COOR$

dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

20. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, dans lequel R' compris dans le radical -CONHR' est un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

21. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 20, dans lequel le radical comprenant au moins un atome de silicium est sélectionné dans le groupe constitué par un
10 radical -R- siloxane, un radical -CONHR- siloxane, un radical -COOR- siloxane ou un radical -OCO-R- siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocycloxy, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

22. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel les monomères sont choisis parmi:

- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques,
- 20 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ et/ou d'alcools aromatiques;
- la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-

- oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrrrimidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques;
 - les oléfines;
 - les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés;
 - les monomères comportant une fonction amine sous forme
- 10 libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée;
- les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile ou par des sulfones cycliques;
 - les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés; et
 - leurs mélanges.

23. Polymère selon la revendication 22, dans lequel les

20 esters acryliques ou méthacryliques sont obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques en C₁-C₂₀.

24. Polymère selon la revendication 23, dans lequel les alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou les alcools aromatiques en C₁-C₂₀ sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle.

25. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ sont choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle.
26. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, dans lequel les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques sont obtenus à partir d'alcool aliphatiques, linéaires ou ramifiés et/ou d'alcools aromatiques en C₁-C₆.
- 10 27. Polymère selon la revendication 26, dans lequel les alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés et/ou d'alcools aromatiques en C₁-C₆ sont choisis dans le groupe constitué par l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle et le tertibutyl benzoate de vinyle.
28. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans lequel les amides (méth)acryliques sont obtenus à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques en C₁-C₂₀.
- 20 29. Polymère selon la revendication 28, dans lequel les amides (méth)acryliques aliphatiques, linéaires, ramifiés ou cycliques en C₁-C₂₀ sont choisis dans le groupe constitué par le tertibutylacrylamide et les (méth)acrylamides.
30. Polymère selon la revendication 29, dans lequel les (méth)acrylamides sont choisis dans le groupe constitué par l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄)(méth)acrylamides.

31. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, dans lequel les oléfines sont choisis dans le groupe constitué par l'éthylène, le propylène, le styrène et le styrène substitué.
32. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 31, dans lequel les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés sont des esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle.
- 10 33. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 32, dans lequel les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium.
34. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 33, dans lequel le sel d'ammonium d'acide à halogénure mobile est le chloroacétate de sodium.
- 20 35. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 34, dans lequel le sulfone cyclique est le propane sulfone.
36. Polymère selon l'une quelconque des revendications 22 à 35, dans lequel les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés sont des esters(méth)acryliques à motifs siloxane.

37. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, dans lequel les monomères sont choisis dans le groupe constitué par:

- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés;
- les esters (méth)acryliques en C₁-C₂₀ à motifs perfluoroalkyle;
- les esters (méth)acryliques en C₁-C₂₀ à motifs siloxane;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines
10 aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆;
- la vinylcaprolactame;
- le styrène substitué ou non; et
- leurs mélanges.

38. Polymère selon la revendication 37, dans lequel les esters (méth)acryliques sont obtenus à partir d'alcools
20 aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀.

39. Polymère selon la revendication 37 ou 38, dans lequel les amides (méth)acryliques sont obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques en C₁-C₂₀.

40. Polymère selon la revendication 39, dans lequel les amines aliphatiques, linéaires, ramifiées, cycliques et/ou les amines aromatiques en C₁-C₂₀ sont choisies dans le

groupe constitué par le tertibutylacrylamide, les (méth)acrylamides.

41. Polymère selon la revendication 40, dans lequel les (méth)acrylamides sont choisis dans le groupe constitué par l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialky(C₁-C₄) (méth)acrylamides.

42. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, permettant l'obtention d'un film ayant la caractéristique physico-chimique suivante: une rétraction du stratum
10 corneum isolé supérieure à environ 1%, mesurée à l'aide d'un dermomètre, à 30°C, sous une humidité relative de 40%, pour une concentration de 7% de polymère dans un solvant.

43. Polymère selon la revendication 42, dans lequel la rétraction du stratum corneum isolé est supérieure ou égale à 1,1%.

44. Polymère selon la revendication 42 ou 43, dans lequel le solvant est l'isododécane ou l'eau.

45. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, permettant l'obtention d'un film ayant un module
20 d'élasticité (module de Young) compris entre 10^8 et 9.10^9 Pa (ou N/m²).

46. Polymère selon la revendication 45, dans lequel le module d'élasticité est compris entre 5.10^8 et $8,5.10^9$ Pa.

47. Polymère selon la revendication 46, dans lequel le module d'élasticité est compris entre 10^9 et 8.10^9 Pa.

48. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 43.

49. Composition selon la revendication 48, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique ou pharmaceutique, comprenant un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

50. Composition selon la revendication 49, dans laquelle le polymère est présent en une quantité comprise entre 1 et 95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition.

51. Composition selon la revendication 50, dans laquelle le polymère est présent en une quantité comprise entre 1 et 95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition.

52. Composition selon la revendication 51, dans laquelle le polymère est présent en une quantité comprise entre 2 à 50% en poids de matière sèche par rapport au poids total de la composition.

53. Composition selon l'une quelconque des revendications 48 à 50, comprenant par ailleurs un agent auxiliaire de filmification.

54. Composition selon la revendication 53, dans laquelle l'agent auxiliaire de filmification est un agent plastifiant et/ou un agent de coalescence.

55. Composition selon l'une quelconque des revendications 48 à 53, dans laquelle le polymère est présent dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique.

56. Composition selon la revendication 55, dans laquelle la phase hydroorganique est une phase alcoolique ou hydro-alcoolique.

57. Composition selon l'une quelconque des revendications 48 à 56, se présentant sous forme d'émulsions huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant; de solutions aqueuses, hydroalcooliques, huileuses ou en milieu solvant; de gels aqueux ou huileux; de microémulsions; de micro-capsules; de microparticules ou de dispersions vésiculaires de type ionique ou non ionique; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple ou sous forme solide.

58. Composition selon la revendication 57, dans laquelle la forme solide est un stick ou un bâton.

59. Composition selon l'une quelconque des revendications 48 à 58, se présentant sous la forme d'un produit de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, d'une composition de maquillage de la peau du visage ou du corps, d'une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel.

60. Composition selon la revendication 59, dans laquelle le produit de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps est une composition anti-

rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau.

61. Composition selon la revendication 59 ou 60, dans laquelle la composition de maquillage de la peau du visage ou du corps est un rouge à lèvres, un fond de teint ou une crème teintée.

62. Procédé de traitement cosmétique de la peau du visage, du cou, des mains et/ou du corps, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une composition cosmétique
10 selon l'une quelconque des revendications 48 à 61.

63. Procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée consistant à appliquer sur celle-ci une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendication 48 à 61 en une quantité efficace pour estomper la ride ou la ridule par effet tenseur.

64. Utilisation d'au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 48, dans une composition cosmétique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, effacer, camoufler et/ou estomper
20 les rides et/ou les ridules de la peau.