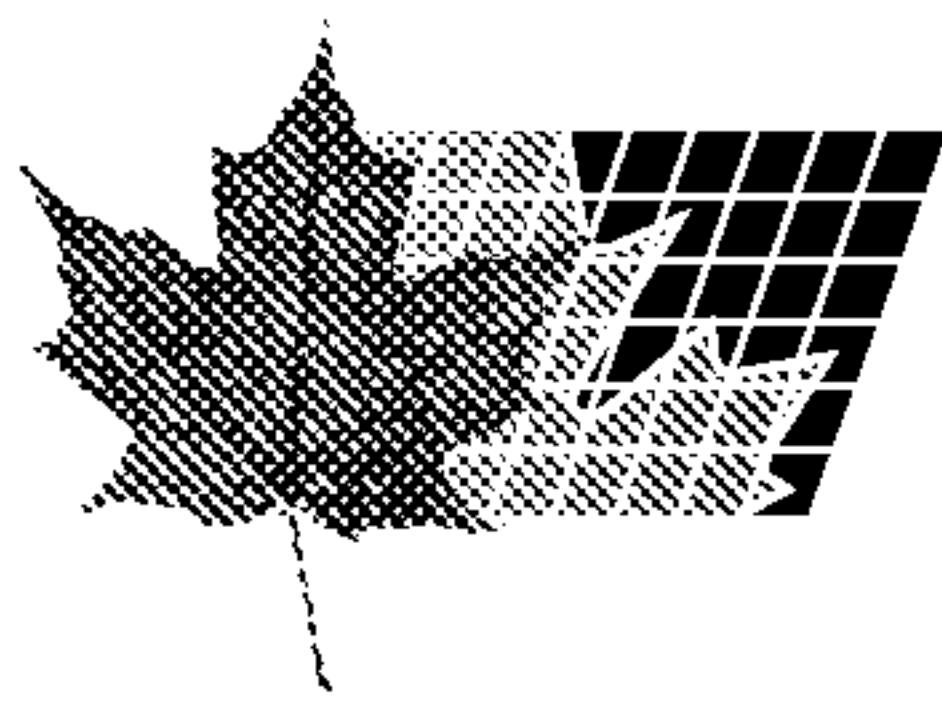




(72) MAIGNAN, JEAN, FR

(72) GENARD, SYLVIE, FR

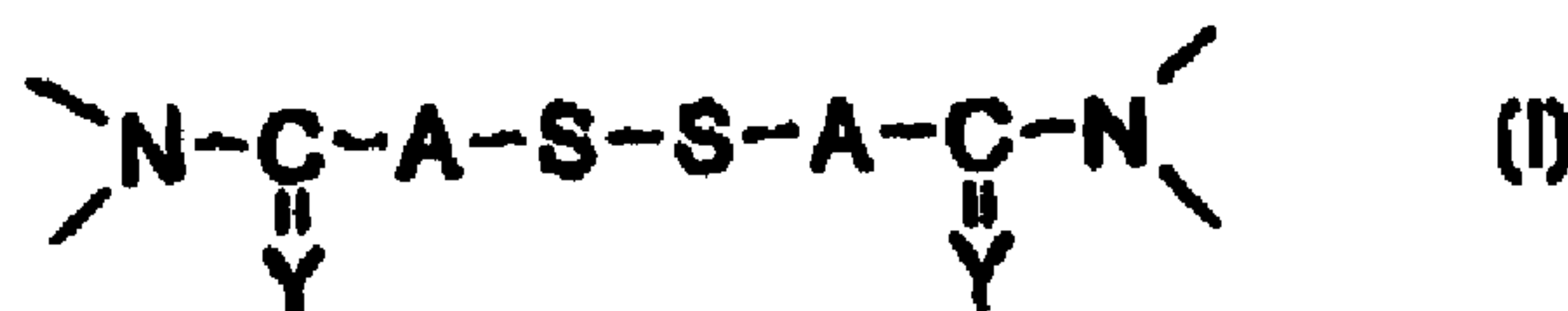
(71) L'OREAL, FR

(51) Int.Cl.⁶ A61K 7/48

(30) 1997/12/19 (97/16175) FR

(54) **UTILISATION DE POLYMERES HYPERBRANCHES ET DE
DENDRIMERES COMPORTANT UN GROUPEMENT
PARTICULIER, EN TANT QU'AGENT FILMOGENE, LES
COMPOSITIONS FILMOGENES LES COMPRENANT ET
LEUR UTILISATION NOTAMMENT EN COSMETIQUE OU
EN PHARMACIE**

(54) **USE OF HYPERBRANCHED POLYMERS AND DENDRIMERS
COMPRISING A PARTICULAR GROUP AS FILM-FORMING
AGENT, FILM-FORMING COMPOSITIONS COMPRISING
SAME AND USE PARTICULARLY IN COSMETICS AND
PHARMACEUTICS**



(57) La présente invention concerne l'utilisation de polymères hyperbranchés et de dendrimères, comportant au moins un groupement de formule (I) dans laquelle: Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH; et A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi: amino (-NH₂); acylamino (-NH-CO-R) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; acide carboxylique (-COOH); ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en tant qu'agent filmogène. L'invention concerne également une composition filmogène comprenant ledit composé et son utilisation notamment en cosmétique ou en pharmacie.

(57) The invention concerns the use of hyperbranched polymers and dendrimers, comprising at least one group of formula (I) in which: Y represents the oxygen atom or a NH group; and A represents a C₁-C₁₂ alkane di-yl group, linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated; said group being optionally interrupted by one or several heteroatoms and/or substituted by a function selected among: amino (-NH₂); acylamino (-NH-CO-R) in which R represents a C₁-C₁₀ alkyl group, linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated; carboxylic acid (-COOH), ester (-COOR) in which R represents a C₁-C₁₀ alkyl group, linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated, as film-forming agent. The invention also concerns a film-forming composition comprising said compound and its use particularly in cosmetics or pharmaceuticals.





PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/32076 (43) Date de publication internationale: 1er juillet 1999 (01.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02537 (22) Date de dépôt international: 26 novembre 1998 (26.11.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/16175 19 décembre 1997 (19.12.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAIGNAN, Jean [FR/FR]; 8, rue Halévy, F-93290 Tremblay en France (FR). GENARD, Sylvie [FR/FR]; 31, rue Villiot, F-75012 Paris (FR). (74) Mandataire: DODIN, Catherine; L'Oréal DPI, 6, rue Sin- cholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: USE OF HYPERBRANCHED POLYMERS AND DENDRIMERS COMPRISING A PARTICULAR GROUP AS FILM-FORMING AGENT, FILM-FORMING COMPOSITIONS COMPRISING SAME AND USE PARTICULARLY IN COSMETICS AND PHARMACEUTICS (54) Titre: UTILISATION DE POLYMERES HYPERBRANCHES ET DE DENDRIMERES COMPORTANT UN GROUPEMENT PARTICULIER, EN TANT QU'AGENT FILMOGENE, LES COMPOSITIONS FILMOGENES LES COMPRENANT ET LEUR UTILISATION NOTAMMENT EN COSMETIQUE OU EN PHARMACIE $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{C} - \text{A} - \text{S} - \text{S} - \text{A} - \text{C} - \text{N} \\ \quad \quad \quad \text{Y} \quad \quad \quad \text{Y} \end{array} \quad (I)$ (57) Abstract The invention concerns the use of hyperbranched polymers and dendrimers, comprising at least one group of formula (I) in which: Y represents the oxygen atom or a NH group; and A represents a C₁-C₁₂ alkane di-yl group, linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated; said group being optionally interrupted by one or several heteroatoms and/or substituted by a function selected among: amino (-NH₂); acylamino (-NH-CO-R) in which R represents a C₁-C₁₀ alkyl group, linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated; carboxylic acid (-COOH), ester (-COOR) in which R represents a C₁-C₁₀ alkyl group, linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated, as film-forming agent. The invention also concerns a film-forming composition comprising said compound and its use particularly in cosmetics or pharmaceuticals. (57) Abrégé La présente invention concerne l'utilisation de polymères hyperbranchés et de dendrimères, comportant au moins un groupement de formule (I) dans laquelle: Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH; et A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi: amino (-NH₂); acylamino (-NH-CO-R) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; acide carboxylique (-COOH); ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en tant qu'agent filmogène. L'invention concerne également une composition filmogène comprenant ledit composé et son utilisation notamment en cosmétique ou en pharmacie.		

Utilisation de polymères hyperbranchés et de dendrimères comportant un groupement particulier, en tant qu'agent filmogène, les compositions filmogènes les comprenant et leur utilisation notamment en cosmétique ou en pharmacie.

5

La présente invention concerne l'utilisation de nouveaux composés permettant notamment l'obtention de films sur un support, et leur application notamment en cosmétique ou en pharmaceutique.

- 10 Les polymères hyperbranchés et les dendrimères sont bien connus dans l'art antérieur. Les polymères hyperbranchés sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale dépourvue de symétrie : les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent avoir : une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une
- 15
- 20 couche de chaînes terminales.

- Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB_x, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés. Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation $DP = 1-b$, b étant le pourcentage de fonctionnalités, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A. La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères, le degré de polymérisation est inférieur à 100%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonctionnalité particulière en extrémité de chaînes.
- 25
- 30

Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

35

- Les dendrimères sont des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie. En règle générale, les dendrimères comprennent un cœur, un nombre déterminé de générations de branches, ou fuseaux, et des groupes terminaux. Les générations de fuseaux sont constituées d'unités structurales, qui sont identiques pour une même génération de fuseaux et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de fuseaux différentes. Les générations de fuseaux s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N^{ième} génération sont
- 40

les groupes fonctionnels terminaux des fuseaux de la N^{ième} génération ou génération terminale.

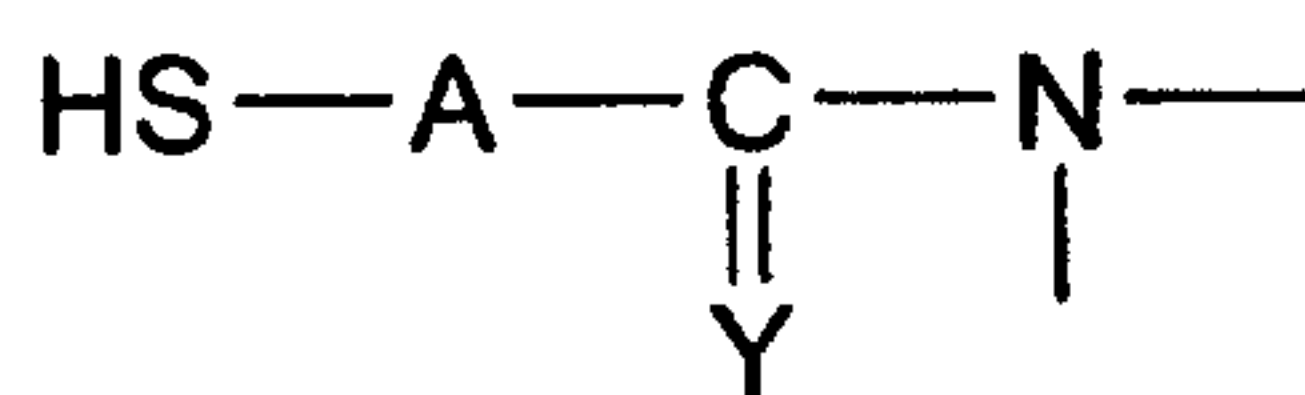
La définition des dendrimères donnée ci-dessus inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les fuseaux sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ϵ de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.

Les polymères denses en étoiles, ou « dense star polymer », les polymères éclatés en étoile, ou « starburst polymer », les dendrimères en baguette, ou « rod-shaped dendrimer », sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

Plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « dendrimères pontés », « agrégats de dendrimères » ou « bridged dendrimer ». De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

On connaît notamment, par la demande de brevet français FR97-04085 au nom de la demanderesse, de nouveaux polymères choisis parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, et comportant des groupements fonctionnels répondant à la formule suivante :



30

dans laquelle

* Y représente l'atome d'oxygène ou un groupement NH,

* A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi amino, acylamino, acide carboxylique et ester.

35

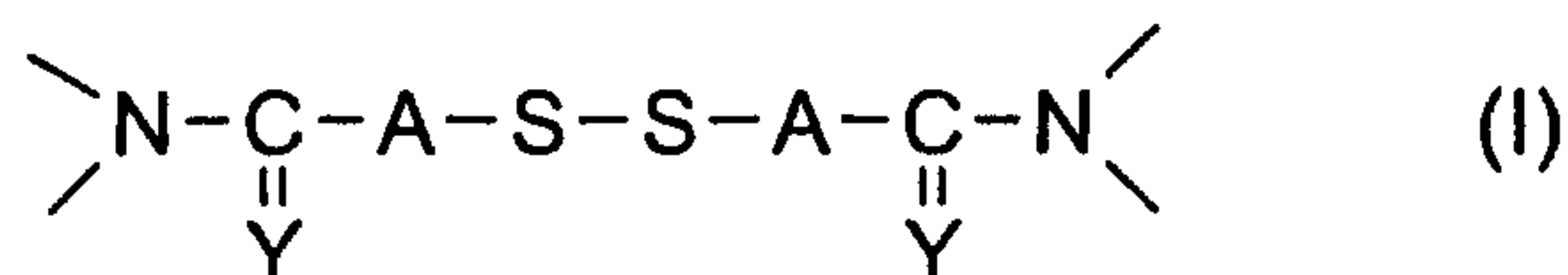
Ces polymères trouvent notamment une application en cosmétique et dermatologie comme agent antioxydant ou agent réducteur.

Or, la demanderesse a constaté avec étonnement que lesdits polymères pouvaient également être utilisés pour permettre la préparation de compositions, no-

40

tamment cosmétiques ou pharmaceutiques, permettant l'obtention d'un film lorsqu'elles étaient déposées sur un support.

- 5 Ainsi, la présente invention a pour objet l'utilisation d'au moins un composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, comportant au moins un groupement de formule :



- 10 dans laquelle :

* Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH, et

* A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :

- 15 - amino (-NH₂);
 - acylamino (-NH-CO-R) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
 - acide carboxylique (-COOH),
 - ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire,
 20 ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
 en tant qu'agent filmogène.

- L'invention a aussi pour objet une composition filmogène comprenant au moins un composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, comportant au moins un groupement de formule (I), ladite composition étant susceptible d'être obtenue par oxydation d'une composition comprenant au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II).

- 30 L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II) pour la préparation d'une composition filmogène comprenant au moins un composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (I), ou d'une composition
 35 telle que ci-dessus définie.

L'invention a encore pour objet un procédé d'obtention d'un film sur un support, dans lequel on applique sur ledit support une composition telle que ci-dessus définie.

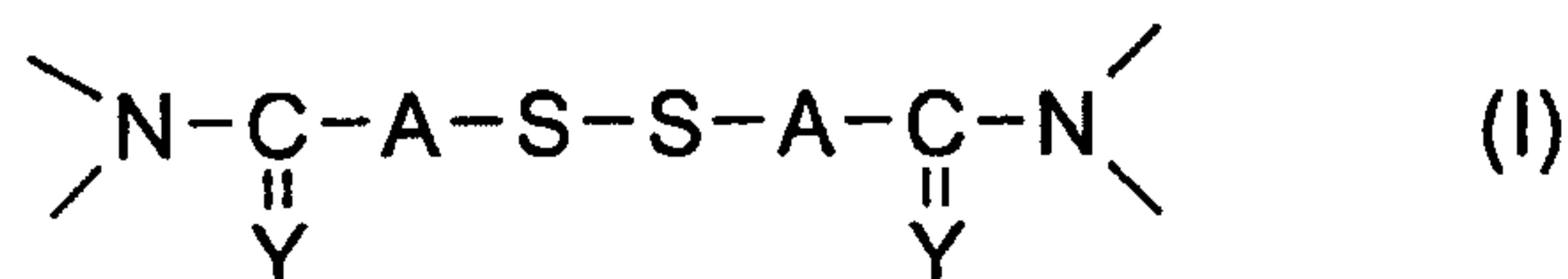
L'invention a également pour objet un procédé d'obtention d'un film sur un support, dans lequel on applique sur ledit support une composition comprenant un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II), et l'on oxyde ladite composition pendant ou après son application sur ledit support.

On connaît dans l'art antérieur, un certain nombre d'agents filmogènes permettant l'obtention de films. En particulier, on peut citer les polymères filmogènes qui peuvent être des polymères radicalaires ou des polycondensats, parmi lesquels on peut citer les polymères acryliques ou les polyuréthannes. De tels polymères sont notamment utilisés dans le domaine capillaire, par exemple dans les laques, ou dans le domaine du maquillage, par exemple dans les mascaras ou les vernis à ongles en milieu solvant organique.

Toutefois, ces agents filmogènes présentent certains inconvénients. En particulier, ces agents filmogènes filmifient dès qu'ils sont déposés sur le support. Au contraire, les composés selon l'invention ne filmifient qu'en milieu oxydant. Ainsi, il est possible d'appliquer en couche mince, une solution aqueuse ou hydroalcoolique, par exemple, de thiols (II) sur un support, puis, au moment choisi, d'oxyder chimiquement ou de laisser oxyder librement, notamment à l'air libre, lesdits thiols en composés (I), composés qui formeront, en séchant, sur le support, un film très adhérent et lavable à l'eau.

Les composés selon l'invention permettent l'obtention de films semblables à ceux obtenus avec des polymères filmogènes de l'art antérieur. Selon les conditions d'oxydation, la qualité des films obtenus peut varier : films collants ou non, films brillants ou mats, etc. Ainsi, en fonction des conditions d'oxydation, on peut aisément obtenir des films brillants, adhérent bien sur le support et sont non collants; de tels films, lorsqu'ils comprennent un pigment ou un colorant, ne tachent pas le support sur lequel ils sont déposés, car ils ne dégorgent pas.

Les composés susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention sont choisis parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, et comportent au moins un groupement de formule (I) :



dans laquelle :

* Y représente O ou NH,

* A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :

- amino (-NH₂) éventuellement sous forme d'un sel d'un acide minéral ou organique,
- acylamino (-NH-COR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
- acide carboxylique (-COOH),
- ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

De préférence, le composé selon l'invention est choisi parmi les polymères hyperbranchés, et notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupement de formule (I).

- 15 De préférence, Y représente l'atome d'oxygène.

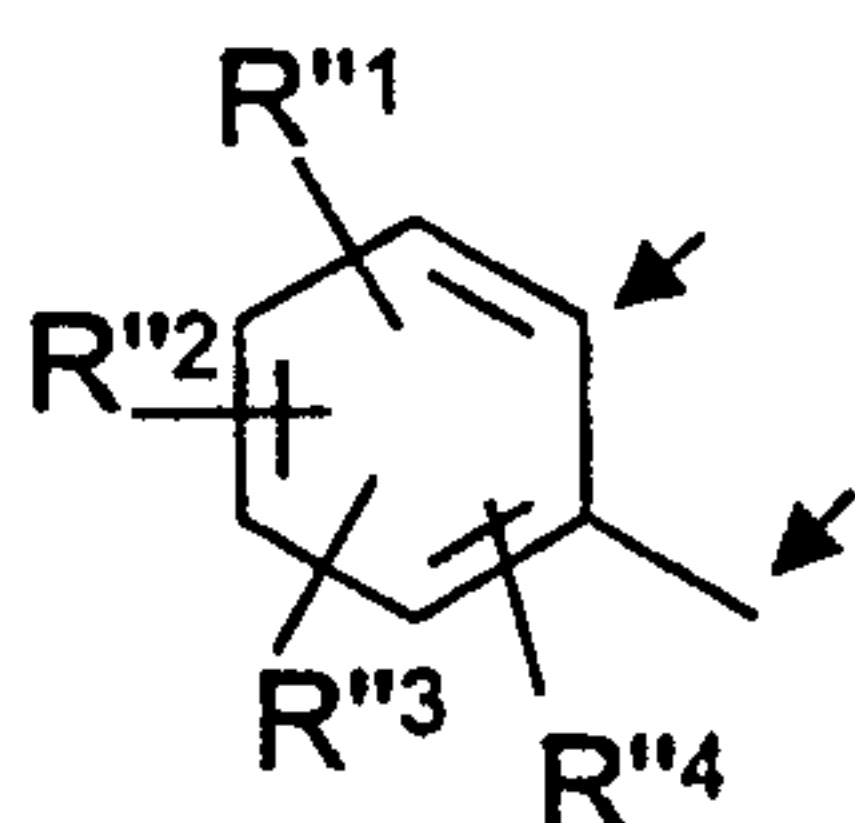
De préférence, les hétéroatomes sont choisis parmi l'oxygène ou l'azote (O et N).

De préférence, A est un groupement méthylène, éthylène, propylène, méthylpropylène, éthylpropylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, phénylène, phényl di-yle.

- 20 Avantageusement, A représente un radical répondant à l'une des formules (a) à (d) suivantes :



(c)



dans lesquelles

- * R¹, R², R³, R'¹, R'², R'³ et R'⁴, R'''¹, R'''², identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; un radical amino (-NH₂); un radical acide carboxylique (-COOH); un radical alkylamino en C₁-C₁₀; un radical acylamino en C₁-C₁₀.

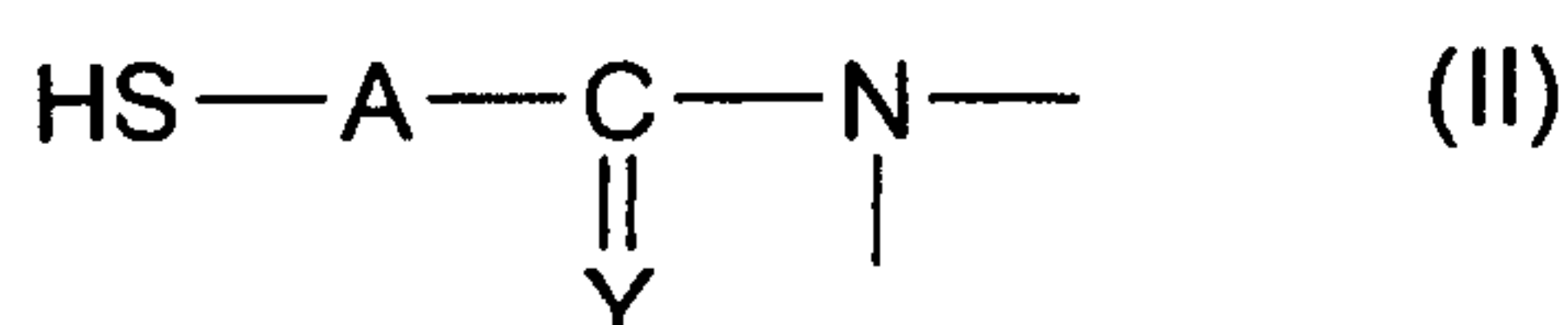
* R''¹, R''², R''³ et R''⁴, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; les flèches indiquant les positions des substitutions;

* k est un entier, préférentiellement 0 ou 1.

Préférentiellement, A est choisi parmi les groupes suivants :

- 5 -CH₂-CH(CO₂H)-NH- ; -(CH₂)₂-(CH₃CONH)CH- ; -(CH₂)₃- et
-CH₂-CH(NH-CO-CH₃)-

Les composés ci-dessus définis peuvent notamment être obtenus par oxydation des polymères décrits dans la demande FR97-04085 dont le contenu est incorporé par référence, et qui sont choisis parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, comportant des groupements fonctionnels répondant à la formule (II)



dans laquelle :

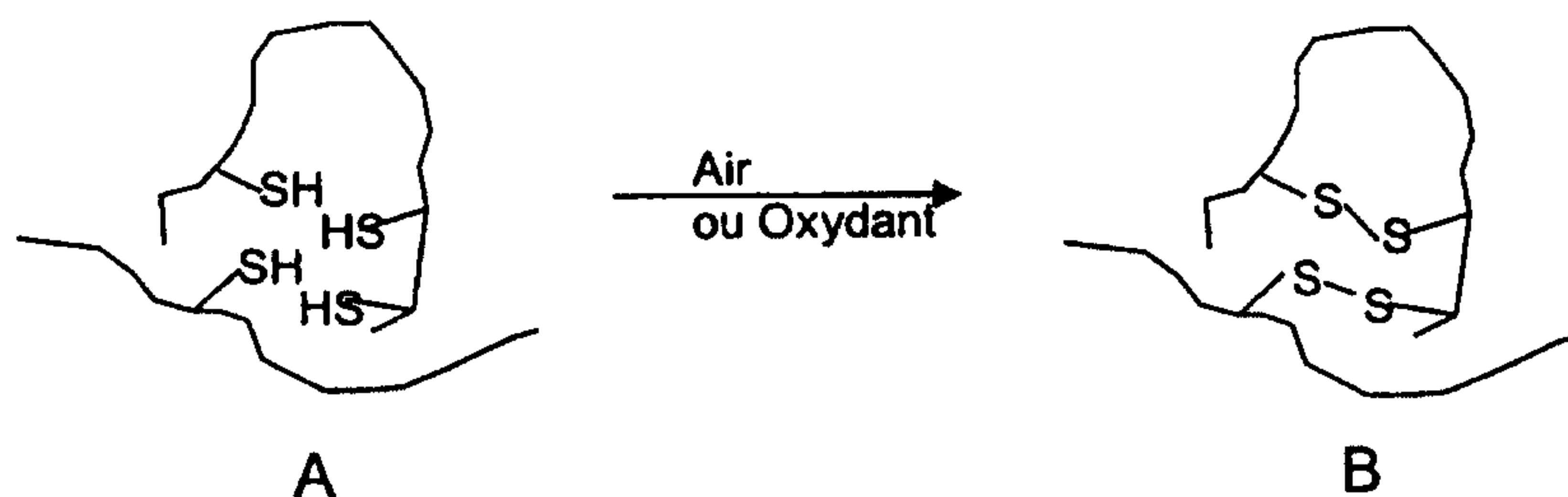
15 * Y représente O ou NH,

* A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi amino, acylamino, acide carboxylique et ester.

20 L'oxydation peut être effectuée par tout moyen connu, par exemple à l'air ou à l'aide d'un oxydant usuel tel que le peroxyde d'hydrogène,

L'étape d'oxydation permet la formation de ponts disulfures, intramoléculaires et intermoléculaires, à partir des fonctions thiols, selon le schéma ci-dessous:

25



30 La formation de ponts disulfures entraîne une 'pseudo-réticulation' des composés A de départ, qui se traduit par la formation de composés B qui permettent l'obtention de films lorsqu'ils sont déposés sur un support.

L'étape d'oxydation est de préférence effectuée en présence d'eau, par exemple en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

35

Après application sur un support, on peut ainsi obtenir des films ne renfermant qu'un ou plusieurs composés B selon l'invention et éventuellement des composés de départ A n'ayant pas réagi, lorsque l'oxydation n'est conduite que partiellement.

- 5 On a également constaté qu'il était possible d'incorporer dans le milieu aqueux ou hydroalcoolique, avant oxydation, des additifs hydrosolubles ou non hydrosolubles, tout en conservant la possibilité d'obtenir un film adéquat.

Parmi les additifs susceptibles d'être incorporés, on peut citer les colorants hydro-
solubles tels que la Rhodamine; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques hy-
10 drosolubles; des produits non hydrosolubles et présentant notamment des propriétés optiques telles que phosphorescence ou fluorescence; des pigments; des charges; des filtres solaires; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques non hydrosolubles.

On a de plus constaté que les additifs solides, particules de pigments ou de charges
15 par exemple, étaient parfaitement dispersés au sein du film, de manière homogène; ils sont parfaitement emprisonnés dans la structure du film. Il n'y a pas de relargage des particules, et les films ne sont pas tachants.

On sait que les propriétés des films obtenus dépendent des conditions d'oxyda-
20 tion, en particulier de la concentration en polymère thiolé de départ, du nombre de fonctions thiols dudit polymère thiolé, de la masse molaire dudit polymère et/ou du pH du milieu aqueux/hydroalcoolique avant oxydation.

Ainsi, les films peuvent être réalisés directement à partir d'une solution aqueuse
25 ou d'une solution hydroalcoolique de polymère thiolé. Lors du séchage, il y aura oxydation des fonctions thiols en disulfures. On a constaté que dans ce cas, les films obtenus peuvent être visuellement irréguliers et peuvent demeurer collants.

Lorsque l'on oxyde chimiquement une solution aqueuse ou hydroalcoolique de polymère thiolé et que l'on réalise un film à partir de cette solution oxydée liquide,
30 on obtient généralement après séchage un film très régulier, à surface très régulière, brillant, transparent, incolore, très adhérent et qui peut être cassant lorsqu'on veut le décoller. Ces films ne sont pas résistants à l'eau.

On peut donc ainsi obtenir une composition susceptible de former des films, et qui
35 peut être utilisée telle quelle, en tant que composition cosmétique ou pharmaceutique, ou incorporée à une composition notamment cosmétique ou pharmaceutique, qui peut alors comprendre un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

40 Ladite composition cosmétique ou pharmaceutique peut se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de gels aqueux ou hydroalcooliques; sous forme d'émulsions eau-dans-huile, huile-dans-eau ou multiple, de consistance liquide plus ou moins épaissie, telles que lait

ou crème; de sprays ou de mousse aérosol; de sticks ou bâtons; de solutions ou dispersions liquides.

5 L'homme du métier sait préparer ces compositions selon les méthodes usuelles, sur la base de ses connaissances générales.

En particulier, ces compositions peuvent contenir des adjuvants habituellement utilisés dans les domaines cosmétique ou pharmaceutique, tels que des huiles, cires ou autres corps gras usuels; des tensioactifs; des agents hydratants; des émoullients; des filtres solaires; des actifs hydrophiles ou lipophiles comme des cé-
10 ramides; des agents anti-radicaux libres; des polymères ; des protéines; des bactéricides ; des séquestrants ; des antipelliculaires ; des antioxydants; des conservateurs ; des agents alcalinisants ou acidifiants; des parfums; des charges; des matières colorantes; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines
15 considérés et sont aisément déterminables par l'homme du métier.

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

20 Les compositions selon l'invention sont filmogènes et peuvent donc être utilisées pour former un film sur un support, notamment choisi parmi la peau, les muqueuses, les semi-muqueuses, les ongles, les cheveux de l'être humain.

25 Les compositions selon l'invention sont par exemple des lotions, des laits ou des crèmes pour le soin de la peau ou des cheveux; des crèmes, des lotions ou des laits démaquillants; des bases de fond de teint; des lotions, des laits ou des crèmes antisolaires ou après-soleil; des lotions, des laits ou des crèmes de bronzage artificiel; des crèmes ou des mousses de rasage; des lotions après rasage; des
30 compositions d'hygiène corporelle telles que des sticks ou des crèmes déodorants; des shampooings; des produits capillaires pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux tels que des gels de coiffage; des produits de coloration des cheveux; des rouges à lèvres; des mascaras ou eye-liners éventuellement traitants; des vernis à ongles ou des soins des ongles.

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

Les exemples 1 à 3 décrivent la préparation des composés de départ de formule (II).

Les exemples 4 à 6 décrivent la préparation de films selon l'invention.

40

Exemple 1 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen PM=25000 possédant 50 fonctions SH en moyenne par motif

A 12,28 grammes de solution aqueuse à 56% de polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen $PM=25000$ commercialisée par la société BASF sous la dénomination LUPASOL HF, on ajoute à température ambiante 12,28 g d'eau puis, lorsque le milieu est redevenu homogène, 1,2 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 50 équivalents molaires calculés par rapport au polymère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 24 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu.

On dispose ainsi d'une solution aqueuse de poly(éthylèneimine) thiolée de masse molaire 30108 renfermant en moyenne 50 fonctions SH par chaîne de polymère. On dilue 19,60 g de cette solution par de l'eau qsp 25 ml. On dispose ainsi d'une solution aqueuse à 25 g/100 ml en polymère thiolé soit 0,415 mol/l en thiol et 8,30 mmol/l en polymère thiolé. Le pH de cette solution est de 10,65.

15 Exemple 2 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen $PM=25000$ possédant 125 fonctions SH en moyenne par motif

A 22,43 grammes de solution aqueuse à 56% de polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen $PM=25000$ commercialisée par la société BASF sous la dénomination LUPASOL HF, on ajoute à température ambiante 22,43 g d'eau puis 5,44 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 125 équivalents molaires calculés par rapport au polymère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 24 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu. On dispose ainsi d'une solution aqueuse de poly(éthylèneimine) thiolée de masse molaire 37770, renfermant en moyenne 125 fonctions SH par chaîne de polymère. On dilue 32,080g de cette solution par de l'eau qsp 50 ml. On dispose ainsi d'une solution aqueuse à 25 g/100 ml en polymère thiolé soit 0,827 mol/l en thiol et 6,619 mmol/l en polymère thiolé. Le pH de cette solution est de 9,96.

30 Exemple 3 : Polymère branché polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen $PM=2000$ possédant 11,09 fonctions SH en moyenne par motif

A 50 grammes de solution aqueuse à 50% de polyéthylèneimine de poids moléculaire moyen $PM=2000$ commercialisée par la société BASF sous la dénomination LUPASOL G35, on ajoute à température ambiante 12 ml de γ -thiobutyrolactone (soit 11,09 équivalents molaires calculés par rapport au polymère) sous atmosphère inerte à température ambiante. Le milieu, initialement hétérogène, devient rapidement homogène (environ 30 minutes). Après 16 heures sous agitation, on ne détecte plus de γ -thiobutyrolactone dans le milieu. On dispose ainsi d'une solution aqueuse de poly(éthylèneimine) thiolée de masse molaire 3132,95 renfermant en moyenne 11,09 fonctions SH par chaîne de polymère.

On dilue cette phase aqueuse par de l'eau qsp 100 ml. On dispose ainsi d'une solution aqueuse à 39,16 g/100 ml en polymère thiolé soit 1,386 mol/l en thiol. Le pH de cette solution est de 10,15.

5 Exemple 4 : Préparation de films à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 1

a) première série

10 A partir de la solution à 25 g/100 ml préparée dans l'exemple 1, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Solution/ film	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
1	10,65	8,303 mM 25 g/100 ml	0,415
2	8,9	6,323 mM 19,05 g/100 ml	0,316
3	7,9	5,641 mM 16,98 g/100 ml	0,282
4	6,9	5,289 mM 15,923 g/100 ml	0,264
5	5,7	4,942 mM 14,881 g/100 ml	0,247

15

On réalise les films sur des plaques de verre de 10 cm x 10 cm. Les dépôts sont réalisés à l'aide d'un filmographe Baker Réglable (BRAIVE Instruments) et ont une épaisseur de 150 microns.

20 Ils sont laissés à sécher à l'air ambiant, à 20°C, sur une surface plane. On laisse donc les dépôts s'oxyder à l'air.

b) deuxième série

25 A partir de la solution à 25 g/100 ml préparée dans l'exemple 1, on réalise également deux autres films pour lesquels le polymère est totalement oxydé par une solution aqueuse de H₂O₂ à 6%. La solution oxydée liquide est utilisée pour réaliser des films à partir de dépôts de 150 microns d'épaisseur sur des plaques de verre de 10 cm x 10 cm, à l'aide d'un filmographe Baker Réglable (BRAIVE Instruments). Ils sont laissés à sécher à l'air ambiant, à 20°C, sur une surface plane.

30

Film 6 :

On prépare une solution aqueuse de polymère oxydé à partir de 1 volume de solution de polymère thiol préparé selon l'exemple 1 à 19,05 g/100 g (pH 8,96) dilué par 1 volume d'eau et oxydé par 1 équivalent d'eau oxygénée à 6% (le milieu reste liquide après oxydation des thiols en disulfure).

5 On réalise le film à partir de cette solution aqueuse.

Film 7 :

10 On prépare une solution aqueuse de polymère oxydé à partir de 1 volume de solution de polymère thiol préparé selon l'exemple 1 à 15,92 g/100 ml (pH 6,97) dilué par 0,2 volume d'eau et oxydé par 1 équivalent d'eau oxygénée à 6%. On sait, par des essais préliminaires, que le milieu reste liquide quelques instants après ajout de l'oxydant, avant de gélifier.

On réalise le film à partir de cette solution aqueuse avant sa gélification.

15 c) résultats des deux séries

On obtient 7 films dont les caractéristiques sont les suivantes, après 24 heures de séchage :

- film 1 : collant, rétracté, non uniforme en surface
- 20 - films 2 à 5 : collants, non uniformes en surface (présence de bulles), qui n'évo-
luent pas même après plusieurs jours de séchage
- film 6 : collant, uniforme en surface. Ce film devient sec et non collant après 48 heures de séchage. Il est alors incolore, brillant, transparent et très adhérent
- 25 - film 7 : sec, non collant, brillant, surface très lisse, transparent, incolore et très
adhérent.

Les films 1 à 7 sont lavables à l'eau.

Exemple 5 : Préparation de films à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 2

30

a) première série

A partir de la solution à 25 g/100 ml préparée dans l'exemple 2, on réalise diverses solutions par dilution à l'eau et/ou acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

35

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Solution/ film	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
8	8,9	10,52 mM 2,78 g/100 ml	0,348
9	7,9	3,46 mM 13,06 g/100 ml	0,432

10	5,0	4,583 mM 17,313 g/100 ml	0,573
----	-----	-----------------------------	-------

On réalise les films sur des plaques de verre de 10 cm x 10 cm. Les dépôts sont réalisés à l'aide d'un filmographe Baker Réglable (BRAIVE Instruments) et ont une épaisseur de 250 microns.

- 5 Ils sont laissés à sécher à l'air ambiant, à 20°C, sur une surface plane. On laisse donc les dépôts s'oxyder à l'air.

b) deuxième série

- 10 On réalise également quatre autres films pour lesquels le polymère est totalement oxydé par 1 équivalent d'une solution aqueuse de H₂O₂ à 6%.

La solution oxydée encore liquide, avant son éventuelle gélification, est utilisée pour réaliser des films à partir de dépôts de 250 microns d'épaisseur réalisés sur des plaques de verre de 10 cm x 10 cm, à l'aide d'un filmographe Baker Réglable (BRAIVE Instruments).

- 15 Ils sont laissés à sécher à l'air ambiant, à 20°C, sur une surface plane.

Solution/ film	pH avant dilution	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
11	7,9	2,36 mM 8,905 g/100 ml	0,295
12	6,9	3,06 mM 11,56 g/100 ml	0,382
13	5,8	3,96 mM 14,97 g/100 ml	0,495
14	5,0	4,58 mM 17,31 g/100 ml	0,573

c) résultats des deux séries

20

On obtient 7 films dont les caractéristiques sont les suivantes, après 24 heures de séchage :

- film 8 : sec, non collant, brillant, transparent, incolore et très adhérent.
- film 9 : collant, rétracté, non uniforme en surface (présence de bulles), qui
- 25 n'évolue pas même après plusieurs jours de séchage
- film 10 : collant, un peu rétracté
- films 11 à 14 : secs, non collants, brillants, à surface très lisse, transparents, incolores et très adhérents.

Les films 8 à 14 sont lavables à l'eau.

30

Exemple 6 : Préparation de films à partir de poly(éthylèneimine) thiolée selon l'exemple 3

a) première série

5

A partir de la solution à 39,16 g/100 ml préparée dans l'exemple 3, on réalise une solution à pH 7, par acidification par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Ses caractéristiques sont les suivantes:

Solution/ film	pH	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)
15	7	82,668 mM 25,8994 g/100 ml	0,9168

10

A partir de cette solution, on prépare deux échantillons aqueux ou hydroalcoolique (eau + éthanol absolu) renfermant :

- 15 - produit A : pigment coloré bleu (FD&C Blue n°1 Aluminium Lake, CI 42090:2)
- produit B : pigment coloré rouge (D&C Red n°7, Calcium Lake)
selon le tableau ci-dessous :

Solution	Préparation	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)	% de pigment *
16	1 volume de sol.15 + 0,8 volume d'eau	45,927 mM 14,388 g/100 ml	0,5093	2% produit A
17	1 volume de sol.15 + 0,7 volume EtOH	48,628 mM 15,235 g/100 ml	0,5393	1% produit B

* calculé en poids par rapport au poids de polymère thiolé

20

D'après des essais préliminaires, on sait que les solutions 16 et 17, après ajout de l'oxydant (1 équivalent de solution aqueuse de H₂O₂ à 6%), restent liquides quelques instant avant de gélifier.

25 On réalise les films à partir des solutions de polymères en cours d'oxydation, avant la gélification, c'est-à-dire pendant la réticulation (juste après ajout de 1 équivalent de solution aqueuse de H₂O₂ à 6%, l'oxydant étant ajouté sous agitation au vortex).

30 On réalise les films sur des plaques de verre de 10 cm x 10 cm. Les dépôts sont réalisés à l'aide d'un filmographe Baker Règlable (BRAIVE Instruments) et ont une épaisseur de 200 microns.

Ils sont laissés à sécher à l'air ambiant, à 20°C, sur une surface plane.

Après séchage, on obtient deux films colorés : le film 16 est bleu pâle transparent et le film 17 est orange transparent.

- 5 Ces deux films ont une surface très régulière, sont d'aspect brillant et apparaissent uniformes à l'œil nu. Ils ne sont pas tachants. On ne distingue pas de particules de pigments. Ces films sont très adhérents et sont lavables à l'eau.

b) seconde série

10

A partir de la solution 15, on prépare deux échantillons aqueux ou hydroalcooliques (eau + éthanol absolu) renfermant de la Rhodamine B (RN = [81-88-9]) selon le tableau ci-dessous :

Solution	Préparation	Concentration en polymère thiolé	Concentration en thiol (mol/l)	% de pigment *
18	1 volume de sol.15 + 0,7 volume d'eau	48,628 mM 15,235 g/100 ml	0,5393	0,1%
19	1 volume de sol.15 + 0,17 volume EtOH + 0,41 volume d'eau	52,45 mM 16,434 g/100 ml	0,5817	0,028%

15

* calculé en poids par rapport au poids de polymère thiolé

- 20 D'après des essais préliminaires, on sait que les solutions 18 et 19, après ajout de 1 équivalent de solution aqueuse de H₂O₂ à 6%, restent liquides quelques instant avant de gélifier.

On réalise les films à partir des solutions de polymères en cours d'oxydation, avant la gélification, c'est-à-dire pendant la réticulation (juste après ajout de 1 équivalent de solution aqueuse de H₂O₂ à 6%, l'oxydant étant ajouté sous agitation au vortex).

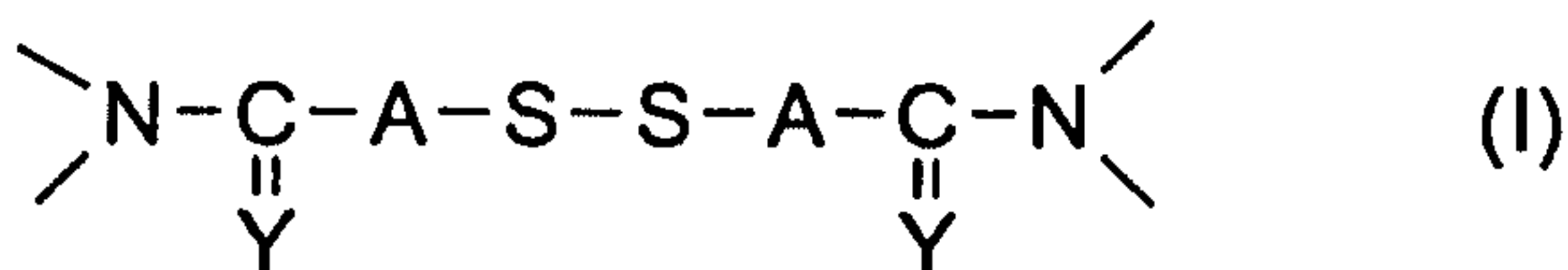
- 25 On réalise les films sur des plaques de verre de 10 cm x 10 cm. Les dépôts sont réalisés à l'aide d'un filmographe Baker Réglable (BRAIVE Instruments) et ont une épaisseur de 200 microns.

Ils sont laissés à sécher à l'air ambiant, à 20°C, sur une surface plane.

- 30 Après séchage, on obtient deux films colorés rose pâle transparents. Ces deux films ont une surface très régulière, sont d'aspect brillant et apparaissent uniformes à l'œil nu. Ils ne sont pas tachants. Ces films sont très adhérents et sont lavables à l'eau.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, comportant au moins un groupement de formule :



dans laquelle :

- * Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH, et
 - * A représente un groupe alcane di-yle en C₁-C₁₂, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :
 - amino (-NH₂);
 - acylamino (-NH-CO-R) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
 - acide carboxylique (-COOH),
 - ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
- en tant qu'agent filmogène.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le composé est choisi parmi les polymères hyperbranchés, et notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupement de formule (I).

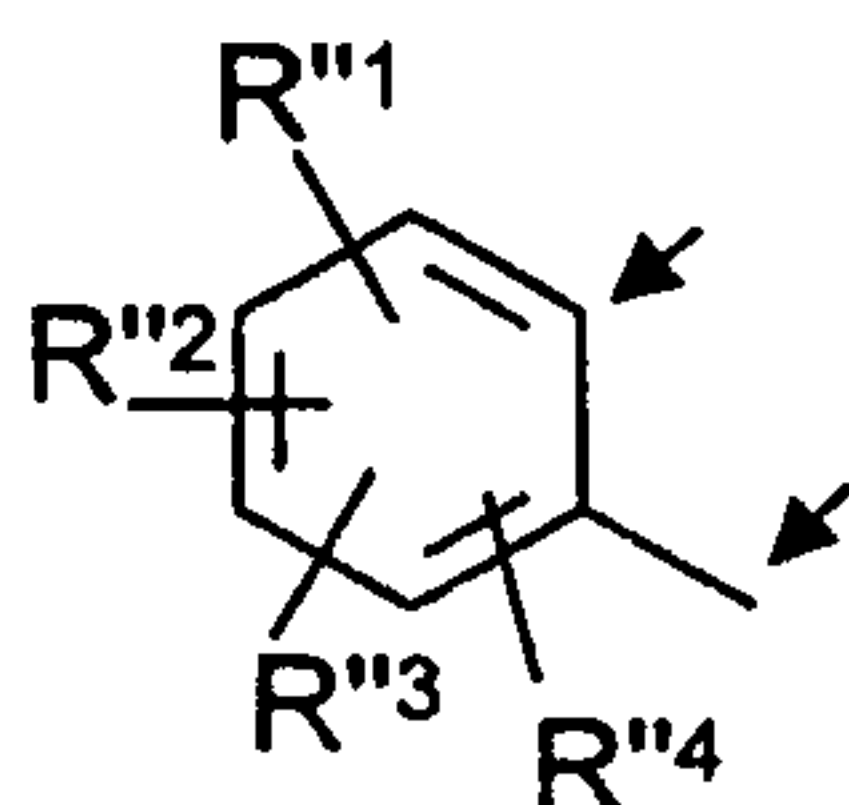
3. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle Y représente l'atome d'oxygène.

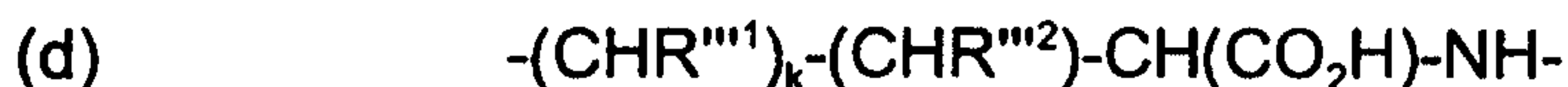
4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle A représente un radical répondant à l'une des formules (a) à (d) suivantes :

(a) -CHR¹-CHR²-CHR³-

(b) -CHR¹'-CHR²'-CHR³'-CHR⁴'-

(c)

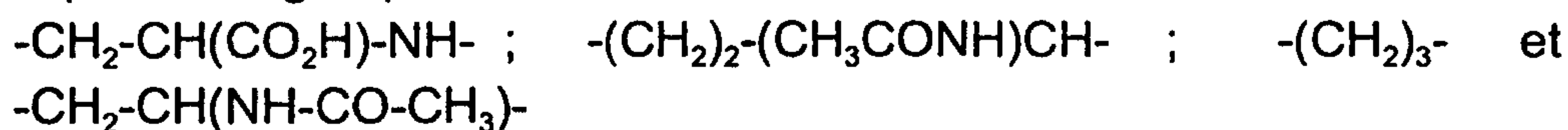




dans lesquelles

- 5 * $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3$ et $\text{R}^4, \text{R}^{\text{'''1}}, \text{R}^{\text{'''2}}$, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; un radical amino ($-\text{NH}_2$); un radical acide carboxylique ($-\text{COOH}$); un radical alkylamino en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; un radical acylamino en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.
 * $\text{R}^{\text{''1}}, \text{R}^{\text{''2}}, \text{R}^{\text{''3}}$ et $\text{R}^{\text{''4}}$, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène;
 10 un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; les flèches indiquant les positions des substitutions;
 * k est un entier, préférentiellement 0 ou 1.

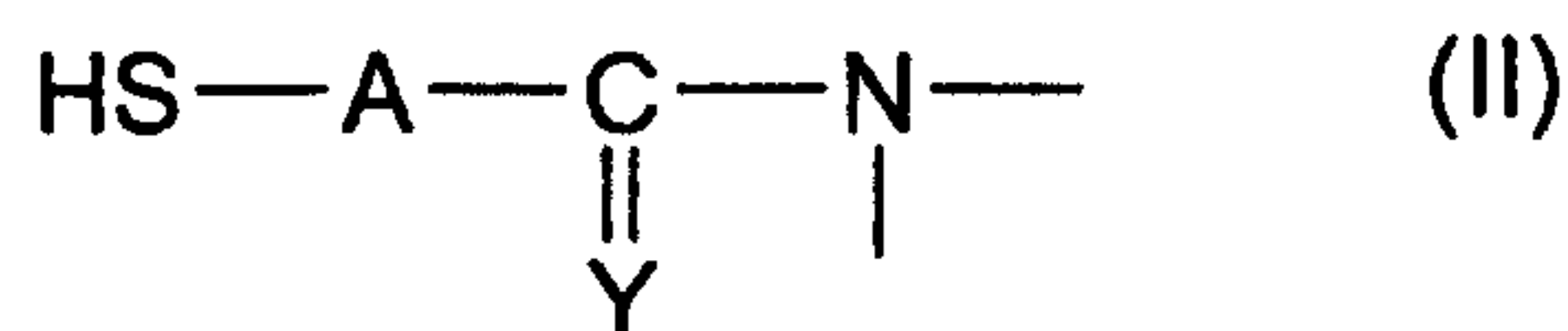
5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle A est choisi parmi les groupes suivants :



6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans une composition cosmétique ou pharmaceutique qui comprend en outre un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

7. Composition filmogène comprenant au moins un composé choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères, comportant au moins un groupement de formule (I), tel que défini dans l'une des revendications 1 à 5.

8. Composition selon la revendication 7, susceptible d'être obtenue par oxydation d'une composition comprenant au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II) :



dans laquelle :

- * Y représente l'atome d'oxygène ou un groupe NH, et
 35 * A représente un groupe alcane di-yle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué par une fonction choisie parmi :
 - amino ($-\text{NH}_2$);
 - acylamino ($-\text{NH}-\text{COR}$) dans lequel R représente un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$
 40 linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,
 - acide carboxylique ($-\text{COOH}$),

- ester (-COOR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

9. Composition selon l'une des revendications 7 à 8, dans laquelle l'oxydation est effectuée à l'air ou à l'aide d'un oxydant usuel tel que le peroxyde d'hydrogène.

10. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, dans laquelle l'oxydation est effectuée en présence d'eau, par exemple en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

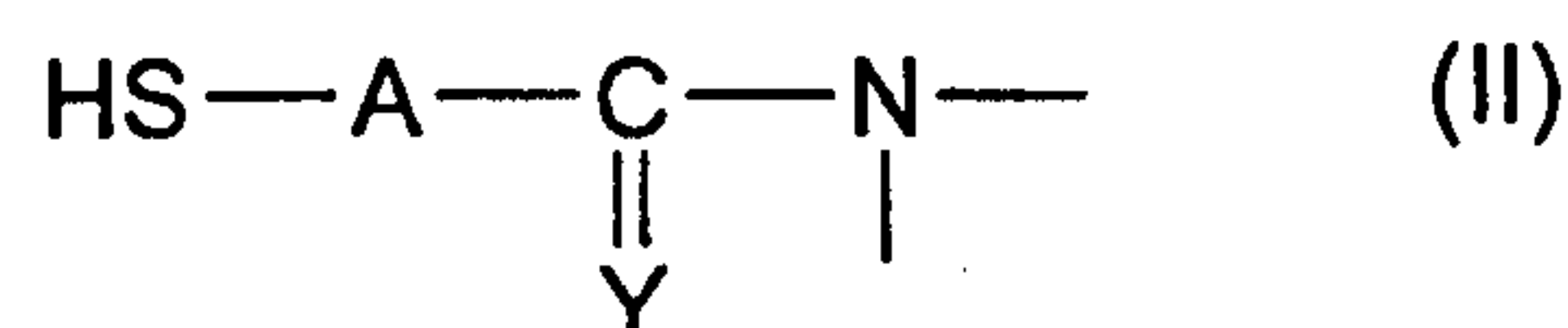
11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle on incorpore dans le milieu aqueux ou hydroalcoolique, avant oxydation, des additifs hydrosolubles ou non hydrosolubles.

12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle lesdits additifs sont choisis parmi les colorants hydrosolubles tels que la Rhodamine; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques hydrosolubles; des produits non hydrosolubles et présentant notamment des propriétés optiques telles que phosphorescence ou fluorescence; des pigments; des charges; des filtres solaires; des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques non hydrosolubles.

13. Composition selon l'une des revendications 7 à 12, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique ou pharmaceutique, comprenant en outre un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

14. Composition selon la revendication 13, se présentant sous la forme de lotions, de laits ou de crèmes pour le soin de la peau ou des cheveux; de crèmes, de lotions ou de laits démaquillants; de bases de fond de teint; de lotions, de laits ou de crèmes antisolaires ou après-soleil; de lotions, de laits ou de crèmes de bronzage artificiel; de crèmes ou de mousses de rasage; de lotions après rasage; de compositions d'hygiène corporelle telles que des sticks ou des crèmes déodorants; de shampooings; de produits capillaires pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux tels que des gels de coiffage; de produits de coloration des cheveux; de rouges à lèvres; de mascaras ou eye-liners éventuellement traitants; de vernis à ongles ou de soins des ongles.

15. Utilisation d'au moins un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (II) :



dans laquelle Y et A ont les significations définies ci-dessus, pour la préparation d'une composition filmogène comprenant au moins un composé choisi parmi les

polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un groupement de formule (I), ou d'une composition selon l'une des revendications 7 à 14.

5 16. Procédé d'obtention d'un film sur un support, dans lequel on applique sur ledit support une composition selon l'une des revendications 7 à 14.

17. Procédé d'obtention d'un film sur un support, dans lequel :
- on applique sur ledit support une composition comprenant un polymère choisi parmi les polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant au moins un
10 groupement de formule (II), et
- l'on oxyde ladite composition pendant ou après son application sur ledit support.

18. Procédé selon l'une des revendications 16 à 17, dans lequel le support est choisi parmi la peau, les muqueuses, les semi-muqueuses, les ongles, les che-
15 veux.