

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/09064 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
G08G 81/02, C08F 8/32, A61K 7/48, 7/02, 47/30

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02094

(22) Date de dépôt international : 29 juin 2001 (29.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/09614 21 juillet 2000 (21.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : L'AL-
LORET, Florence [FR/FR]; 45, rue Boussingault,
F-75013 Paris (FR).

(74) Mandataire : BOURDEAU, Françoise; L'Oreal/D.P.I., 6,
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(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, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYMER COMPRISING WATER SOLUBLE UNITS AND LCST UNITS, AND AQUEOUS COMPOSITION COM-
PRISING SAME

(54) Titre : POLYMERE COMPRENANT DES UNITES HYDROSOLUBLES ET DES UNITES A LCST, ET COMPOSITION
AQUEUSE LE COMPRENANT

(57) Abstract: The invention concerns a polymer comprising water soluble units and LCST units consisting of ethylene oxide and
propylene oxide random copolymers, or one of its salts. The invention also concerns an aqueous composition in particular thickened,
even gelled, comprising such a polymer or one of its salts and an aqueous phase.

(57) Abrégé : La présente demande concerne un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités ayant une température
de type LCST constituées de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, ou l'un de ses sels. L'invention
concerne également une composition aqueuse notamment épaissie, voire gélifiée, comprenant au moins un tel polymère ou l'un de
ses sels et une phase aqueuse.



WO 02/09064 A1

Polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, et composition aqueuse le comprenant

5 La présente invention a trait à une nouvelle famille de polymères et leurs sels, susceptibles d'être employés dans des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment pour en modifier les propriétés rhéologiques.

10 Les agents épaississants usuellement employés dans les domaines cosmétiques ou pharmaceutiques, pour contrôler la rhéologie des compositions notamment aqueuses, voient généralement leur viscosité diminuer lorsque la température du milieu augmente.

Ce comportement peut toutefois présenter certains inconvénients, tels que la modification de la rhéologie de la composition en fonction des changements de température (compositions qui se fluidifient en été et sont plus visqueuses en hiver).

15 On connaît dans l'état de la technique des polymères particuliers dont la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit des polymères présentant une température de demixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant ainsi leur zone de solubilité dans l'eau. La température de demixtion minimale obtenue en fonction de la concentration en polymère est appelée "LCST" (Lower Critical Solution Temperature).

25 Certains de ces polymères sont notamment décrits dans les articles de Taylor et al, Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry, 1975, 13, 2551 ; de Bailey et al, Journal of Applied Polymer Science, 1959, 1,56 ; et de Heskins et al, Journal of Macromolecular Science, Chemistry A2, 1968, 1441.

Selon l'enseignement des demandes de brevet EP-A-0583814 et EP-A-0629649, certains polymères ayant une température critique du type LCST sont utilisés comme additifs viscosifiants thermoréversibles dans la fabrication de fluides ou de lubrifiants utilisés dans de nombreux secteurs industriels.

Par ailleurs, il est connu, notamment par la demande WO95/24430 d'employer de tels polymères sensibles à la température et au pH, dans les domaines

cosmétique ou pharmaceutique. Les polymères décrits dans cette demande peuvent être de toute nature chimique; en particulier ils peuvent se présenter sous la forme de copolymères greffés comportant un squelette sensible au pH avec des greffons sensibles à la température; ou à l'inverse sous la forme d'un squelette
5 sensible à la température portant des greffons sensibles au pH; ou encore sous la forme de copolymères blocs formés d'unités sensibles au pH et d'unités sensibles à la température.

Les greffons ou blocs sensibles à la température possèdent donc une température de type LCST telle que définie ci-dessus. Ces blocs ou greffons peuvent être
10 préparés par polymérisation de monomères vinyliques ou par polymérisation de monomères éthers cycliques. En particulier ces greffons ou blocs peuvent se présenter sous la forme de poly(N-alkyl substitués) acrylamides ou de copolymères blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

15 Toutefois, les propriétés de gélification par chauffage de ces polymères conduisent à des gels opaques, ainsi que cela est précisé dans la description de cette demande de brevet. Or, cette opacification des solutions aqueuses peut être un inconvénient rédhibitoire pour des applications dans le domaine cosmétique.

20 Il en est de même vis-à-vis de la demande WO97/00275, qui décrit dans de nombreuses applications cosmétiques l'utilisation de polymères ayant des unités thermosensibles, se présentant uniquement sous la forme de copolymères blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Par ailleurs, dans cette demande, il n'est pas aisé de contrôler la structure et la nature chimique des polymères
25 synthétisés.

La présente invention a pour but de pallier les inconvénients de l'art antérieur et de proposer une nouvelle famille de polymères qui permet de contrôler la rhéologie de compositions aqueuses en fonction de la température, tout en conservant aux
30 compositions une certaine transparence.

Par ailleurs, la structure chimique de cette nouvelle famille de polymères permet d'une part de les préparer à la demande, quelle que soit la nature du polymère squelette et/ou des greffons, et/ou leur quantité respective et/ou la structure recherchée (par exemple linéaire ou branchée); ceci permet notamment d'adapter

les propriétés recherchées, en fonction des applications envisagées.

Un objet de la présente invention est un polymère comprenant des unités hydro-solubles portant au moins deux sites réactifs, et des unités ayant une température
5 de type LCST portant au moins un site réactif, susceptible de réagir avec les sites réactifs portés par l'unité hydrosoluble, de manière à former une liaison covalente, lesdites unités à LCST étant constituées de copolymères statistiques d'oxyde
d'éthylène et d'oxyde de propylène, ayant un nombre d'oxyde d'éthylène compris
10 entre 0 et 40 inclus et un nombre d'oxyde de propylène compris entre 15 et 60 inclus, ainsi que les sels de ce polymère.

Un autre objet de l'invention est une composition aqueuse épaissie, voire gélifiée, comprenant au moins un polymère tel que défini ci-dessus ou l'un de ses sels, et
15 une phase aqueuse.

Les sels des polymères selon l'invention peuvent être de toutes natures, organiques ou minéraux, par exemple des sels de sodium, de magnésium, d'ammonium, de triéthanolamine,

20 On obtient ainsi des polymères hydrosolubles, notamment ayant une solubilité dans l'eau, à 20°C, d'au moins 10 g/l, de préférence d'au moins 20 g/l.

Ces polymères hydrosolubles permettent de contrôler la rhéologie de compositions aqueuses en fonction de la température, tout en conservant leur transparence auxdites compositions.

25 Par ailleurs, il est possible d'ajuster à volonté la gamme de température pertinente pour l'application cosmétique envisagée, en choisissant de manière adéquate la nature chimique des unités hydrosolubles, des unités à LCST, ainsi que leurs quantités respectives.

30 Les polymères selon la présente invention peuvent être des polymères séquencés (ou blocs), ou des polymères greffés, qui comprennent d'une part des unités hydrosolubles et d'autre part des unités ayant une température de type LCST telles que définies ci-après.

Les polymères employés dans le cadre de l'invention peuvent donc être des polymères séquencés, comprenant par exemple des séquences hydrosolubles alternées avec des séquences à LCST.

5 Ces polymères peuvent également se présenter sous la forme de polymères greffés dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles, porteur de greffons à LCST. Cette structure peut être partiellement réticulée.

Par unités hydrosolubles, on entend des unités solubles dans l'eau, à 20°C, à raison d'au moins 10 g/l, de préférence au moins 20 g/l.

10 Toutefois, on peut également employer comme unités hydrosolubles, des unités ne possédant pas obligatoirement la solubilité ci-dessus mentionnée, mais qui en solution à 1% en poids dans de l'eau à 20°C permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est-à-dire ayant une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelque soit la longueur d'onde comprise
15 entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 80%, de préférence d'au moins 85%.

Les unités hydrosolubles peuvent se présenter sous forme de blocs au sein d'un polymère-blocs, ou constituer le squelette d'un polymère greffé.

20 Ces unités hydrosolubles ne présentent pas de température de démixtion par chauffage de type LCST.

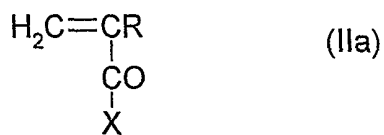
Ces unités hydrosolubles peuvent être obtenues par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques, ou par polycondensation, ou encore peuvent être constituées par des polymères naturels ou naturels modifiés existants.

25 Dans tous les cas, les unités hydrosolubles employées portent au moins deux sites réactifs.

A titre d'exemple, on peut citer les monomères A suivants énumérés ci-après, qui
30 sont susceptibles d'être employés pour former lesdites unités hydrosolubles, seuls ou en mélange, tels quels ou sous la forme de sels organiques ou minéraux, par exemple, sous la forme de sels de sodium, de magnésium, d'ammonium ou de triéthanolamine :

- l'acide (méth)acrylique,

- les monomères vinyliques de formule (IIa) suivante :



5

dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇

- X est choisi parmi :

10 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 8 carbones, substitué par au moins un groupement hydroxy (-OH); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (-NHR₁) ou tertiaire (-NR₁R₂) avec R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentant un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₁ + R₂ ne
15 dépasse pas 26; un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor);

- les groupements -NH₂, -NHR' et -NR'R'' dans lesquels R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R' + R'' ne dépasse pas 26, lesdits R' et R'' étant
20 éventuellement substitués par un groupement hydroxy (-OH); sulfonique (-SO₃); sulfate (-SO₄); phosphate (-PO₄H₂); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (-NHR₁), tertiaire (-NR₁R₂) et/ou quaternaire (-N⁺R₁R₂R₃) avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que la somme des
25 atomes de carbone de R₁ + R₂ ne dépasse pas 26, et que la somme des atomes de carbone de R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 27;

- l'anhydride maléique;

30 - l'acide itaconique;

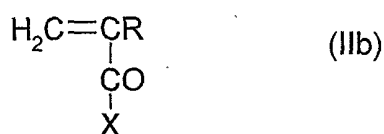
- l'alcool vinylique de formule CH₂=CHOH;

- l'acétate de vinyle de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$.

Outre les monomères A ci-dessus mentionnés, qui permettent seuls ou en mélange l'obtention d'une unité hydrosoluble ayant au moins deux sites réactifs, il est possible d'employer, en association avec ces monomères A, d'autres monomères B qui ne permettent pas, seuls, l'obtention d'une unité hydrosoluble ayant un site réactif.

10 Parmi les monomères B, on peut citer, seuls ou en mélange les monomères ci-après, pris tels quels ou sous la forme de sels organiques ou minéraux, par exemple, sous la forme de sels de sodium, de magnésium, d'ammonium ou de triéthanolamine :

15 - les monomères vinyliques de formule (IIb) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ ou $-\text{C}_3\text{H}_7$
- 20 - X est choisi parmi les oxydes d'alkyle de type $-\text{OR}'$ où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 8 carbones, éventuellement substitué par un groupement sulfonique ($-\text{SO}_3$), sulfate ($-\text{SO}_4$), phosphate ($-\text{PO}_4\text{H}_2$); et/ou amine quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$) avec R_1 , R_2 et R_3 étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ ne dépasse pas 27;
- les N-vinylactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame;
- 30 - les vinyléthers de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 25 carbones;

- les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le styrène sulfonate;
- le chlorure de diméthylallyl ammonium;
- 5 - la vinylacétamide.

Parmi les polycondensats et les polymères naturels ou naturels modifiés susceptibles de constituer tout ou partie des unités hydrosolubles, on peut citer :

- 10 - les polyuréthanes hydrosolubles ayant au moins deux sites réactifs, notamment portant des fonctions acides carboxyliques,
- la gomme xanthane, notamment celle commercialisée sous les dénominations Keltrol T et Keltrol SF par Kelco; ou Rhodigel SM et Rhodigel 200 de Rhodia;
- les alginates (Kelcosol de Monsanto) et leurs dérivés tels que l'alginate de propylène glycol (Kelcoloid LVF de Kelco);
- 15 - les dérivés de cellulose et notamment la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée;
- les galactomannanes et leurs dérivés, tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium, le chlorure de guar hydroxypropyl tri-méthyl ammonium.
- 20

On peut également citer la polyéthylène imine.

25

De préférence, les unités hydrosolubles ont une masse molaire comprise entre 10000 g/mole et 5 000 000 g/mole lorsqu'elles constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé.

Ces unités hydrosolubles ont de préférence une masse molaire comprise entre 30 5000 g/mole et 100000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs.

Ainsi que cela a été défini plus haut, les unités hydrosolubles portent au moins deux sites réactifs, susceptibles de réagir avec au moins un site réactif porté par les unités à LCST, afin de donner une liaison covalente.

- 5 Ce site réactif peut notamment être choisi parmi les fonctions alcool, isocyanate, amine primaire, secondaire ou tertiaire, acide carboxylique, halogène.

Notamment, un site réactif du type acide carboxylique va généralement réagir avec un site réactif du type alcool ou amine; un site isocyanate va plutôt réagir
10 avec un site alcool, et un site halogène va plutôt réagir avec un site alcool ou amine.

Par unités à LCST, on entend des unités dont la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit d'unités présentant une température
15 de demixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant leur zone de solubilité dans l'eau. La température de demixtion minimale obtenue en fonction de la concentration en polymère est appelée « LCST » (Lower Critical Solution Temperature). Pour chaque concentration en polymère, cette température de demixtion par chauffage est observée; elle est supérieure à la LCST qui est le
20 point minimum de la courbe. En dessous de cette température, le polymère est soluble dans l'eau; au dessus de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau.

Par soluble dans l'eau, on entend que les unités présentent une solubilité à 20°C,
25 d'au moins 1 g/l, de préférence au moins 2 g/l.

La mesure de la LCST peut se faire visuellement : on détermine la température à laquelle apparaît le point de trouble de la solution aqueuse; ce point de trouble se traduit par l'opacification de la solution, ou perte de transparence.

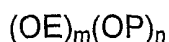
30 D'une manière générale, une composition transparente aura une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelque soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 80%, de préférence d'au moins 90% (voir EP291334).

La transmittance peut être mesurée en plaçant un échantillon de 1 cm d'épaisseur

dans le rayon lumineux d'un spectrophotomètre travaillant dans les longueurs d'onde du spectre lumineux.

Les unités à LCST employées dans la présente invention sont constituées de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, pouvant être

5 représentés par la formule :



dans laquelle m est un nombre compris entre 0 et 40 inclus et n est un nombre compris entre 15 et 60 inclus.

10 De préférence, m est compris entre 1 et 20 inclus et n est compris entre 20 et 50 inclus.

De préférence, la masse molaire des unités à LCST est comprise entre 1500 et 5300 g/mole, notamment comprise entre 2000 et 4000 g/mole.

15

On a constaté que la répartition statistique des motifs OE et OP se traduit par l'existence d'une température inférieure critique de démixtion, au delà de laquelle une séparation de phases macroscopique est observée.

Ce comportement est différent de celui des copolymères OE OP à blocs, qui micellisent au delà d'une température critique dite de micellisation (agrégation à

20 l'échelle microscopique).

Les unités à LCST doivent bien entendu porter également au moins un site réactif, susceptible de réagir avec le site réactif porté par l'unité hydrosoluble, de manière

25 à former une liaison covalente.

De même que précédemment, ce site réactif peut être choisi parmi les fonctions alcool, isocyanate, amine primaire, secondaire ou tertiaire, acide carboxylique, halogène.

30 Lorsque le polymère final est constitué d'un squelette hydrosoluble et de greffons à LCST, les sites réactifs sont distribués de façon statistique le long du squelette hydrosoluble et ceux des greffons sont situés à au moins l'une des extrémités des chaînes à LCST.

Lorsque le polymère est de type multiblocs, les sites réactifs sont situés aux extrémités des unités hydrosolubles et des unités à LCST.

Les unités à LCST peuvent donc notamment se présenter sous la forme de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, aminés, notamment monoaminés, diaminés ou triaminés.

Parmi les unités à LCST commercialement disponibles, on peut citer les copolymères vendus sous la dénomination Jeffamine par HUNTSMAN, et notamment la Jeffamine XTJ-507 (M-2005), la Jeffamine D-2000 et la Jeffamine XTJ-509 (ou T-3000).

Les unités à LCST peuvent également se présenter sous la forme de polyalkylènes glycols, copolymères OE OP statistiques à extrémités OH, tels que ceux vendus sous la dénomination Polyglycols P41 et B11 par Clariant.

Parmi les polymères finals susceptibles d'être employés dans le cadre de l'invention, on peut en particulier citer :

- les polymères dont le squelette est constitué par :
 - un homopolymère linéaire d'acide acrylique,
 - un copolymère linéaire d'acide acrylique et d'AMPS, et/ou d'acrylamide,
 - un homopolymère réticulé d'acide polyacrylique,
 - un dérivé naturel tel que le Xanthane, les alginates, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium;

ou l'un de leurs sels organiques ou minéraux ;

- et portant des greffons à LCST constitués par des copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, aminés, notamment monoaminés, diaminés ou triaminés.

La proportion massique des unités à LCST dans le polymère final est de préférence comprise entre 5% et 70%, notamment entre 20% et 65%, et particulièrement entre 30% et 60% en poids, par rapport au polymère final.

De préférence, la température de demixtion par chauffage de type LCST desdites unités à LCST est comprise entre 5°C et 40°C, de préférence 10°C et 35°C, pour une concentration massique dans l'eau, de 1% en poids desdites unités à LCST.

- 5 Les polymères employés dans le cadre de l'invention peuvent être aisément préparés par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales.

Notamment, lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère greffé notamment présentant un squelette hydrosoluble avec des unités à LCST greffées, il est possible de le préparer par greffage des chaînes à LCST ayant au moins une extrémité réactive, notamment aminée, sur ledit polymère hydrosoluble formant le squelette, portant au minimum 10% (en mole) de groupes acides carboxyliques.

Cette réaction peut s'effectuer en présence d'un carbodiimide tel que le dicyclohexylcarbodiimide ou le chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl carbodiimide, dans un solvant tel que la N-méthylpyrrolidone ou l'eau.

Pour ce faire, on peut s'inspirer du mode de préparation décrit dans la publication Hourdet et al., *Polymer*, vol.38, no10, pp.2535-2547, 1997.

Cette publication décrit notamment la préparation de polymères thermoassociatifs comprenant un squelette hydrosoluble acide polyacrylique, sur lequel sont greffés des unités à LCST constituées de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Toutefois, les polymères décrits dans cette publication ne conviennent pas dans la présente application car ils présentent certains inconvénients notamment liés à la faible masse molaire des greffons employés; notamment le greffon appelé PPO présente une masse molaire de 600.

En effet, lorsque la masse molaire des greffons est trop faible, la température de gélification du polymère final ne correspond pas tout-à-fait à la température de demixtion des greffons à LCST; il peut exister entre ces deux températures un décalage pouvant atteindre 15 à 20°C. La prédiction des propriétés de thermogélification en vue d'application industrielle devient alors complexe.

Par ailleurs, la quantité d'unités à LCST à incorporer dans le polymère pour avoir des propriétés en solution intéressantes implique des taux de greffage élevés lorsque la masse molaire du greffon est peu importante. Ceci impose notamment

la présence d'une proportion importante de sites réactifs sur le squelette hydrosoluble, d'où une certaine limitation en terme de structure et de synthèse.

Par ailleurs, l'association des greffons peut devenir plus difficile lorsqu'ils sont de taille plus petite.

5

Une autre possibilité pour préparer des polymères greffés consiste à copolymériser par exemple un macromonomère à LCST (chaîne à LCST précédemment décrite avec une extrémité vinylique) et un monomère vinylique hydrosoluble tel que l'acide acrylique ou les monomères vinyliques ayant la formule (IIa) ou (IIb).

10

Lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère à blocs, il est possible de le préparer par couplage entre des unités hydrosolubles et des unités à LCST ayant à chaque extrémité des sites réactifs complémentaires.

15

Les polymères ainsi obtenus sont hydrosolubles et thermogélifiants.

Ils permettent l'obtention de compositions aqueuses épaissies, voire gélifiées, qui présentent notamment une viscosité constante ou qui augmente lorsque la température augmente, et qui présentent par ailleurs une bonne transparence.

20

Dans le cadre de la présente invention, on entend par solution ou composition transparente, la définition classique donnée dans le dictionnaire. Ainsi, une composition transparente se laisse aisément traverser par la lumière et permet de distinguer nettement les objets à travers son épaisseur.

25

La transmittance peut être mesurée en plaçant un échantillon de 1 cm d'épaisseur dans le rayon lumineux d'un spectrophotomètre travaillant dans les longueurs d'onde du spectre lumineux.

Notamment, les compositions ainsi préparées peuvent avoir une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelque soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 80%, de préférence d'au moins 85% (voir EP291334).

30

Les polymères selon l'invention sont de préférence présents dans les compositions aqueuses en une quantité de préférence comprise entre 0,01 et 20% en poids, notamment de 0,05 à 15% en poids, et en particulier de 0,1 à 10% en poids.

Ces compositions et les polymères qu'elles comprennent trouvent une application toute particulière dans les domaines cosmétique et pharmaceutique.

5 Ladite composition comprend, outre le polymère tel que ci-dessus défini, une phase aqueuse, qui peut comprendre, outre de l'eau, une eau florale telle que l'eau de bleuet, une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.

10 Les compositions selon l'invention peuvent contenir une phase huileuse, par exemple, sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau, d'une émulsion eau-dans-huile ou d'émulsions multiples telles que les émulsions eau-dans-huile-dans-eau.

15 Il est possible d'ajouter dans ladite composition aqueuse les constituants usuellement utilisés dans le type d'application envisagé. Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ces éventuels constituants 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 Ladite composition aqueuse peut former tout ou partie d'une composition cosmétique ou pharmaceutique qui peut donc comprendre par ailleurs un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec une application sur les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute
25 autre zone cutanée du corps et du visage.

Ladite composition trouve donc une application particulière comme composition cosmétique, de maquillage ou de soin, susceptible d'être appliquée sur la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les muqueuses et les semi-
30 muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

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

Exemple 1

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un réfrigérant, on dissout 3 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne 450 000 g/mole (Aldrich) dans 220 ml
5 de N-méthyl pyrrolidone sous agitation à 60°C pendant 12 heures.

On dissout 4,181 grammes de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé, de masse molaire 2600 g/mole ayant un point de trouble, à une concentration de 1% en poids dans l'eau, de 16°C (Jeffamine M-2005 de Huntsman) dans 50 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation, à 20°C, pendant 15 minutes. La solution
10 obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel contenant l'acide polyacrylique, sous vive agitation à 60°C.

On dissout 2,158 grammes de dicyclohexylcarbodiimide dans 30 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation à 20°C pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel contenant l'acide
15 polyacrylique et le copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé, sous vive agitation à 60°C.

On agite le mélange final pendant 12 heures à 60°C.

On refroidit le mélange à 20°C puis on le place dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24 heures.

20 Les cristaux de dicyclohexylurée formés sont éliminés par filtration du milieu réactionnel.

Le polymère est alors neutralisé à l'aide de 19 g de soude à 35% (4 fois en excès par rapport au nombre de mole d'acide acrylique), ce qui conduit à sa précipitation. Après 12 heures au repos, le milieu réactionnel est filtré afin de récupérer le
25 polymère précipité. Celui-ci est séché sous vide à 35°C pendant 24 heures.

On récupère 13,55 grammes de solide qui sont dissous dans 2 litres d'eau désionisée. Cette solution est ultrafiltrée à l'aide d'un système d'ultrafiltration Millipore contenant une membrane dont le seuil de coupure est fixée à 10 000 Daltons. La solution ainsi purifiée est lyophilisée afin de recueillir le polymère sous forme so-
30 lide.

On obtient 7,05 grammes de polyacrylate de sodium (450 000 g/mole) greffé par 3,9% (en mole) de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé.

La proportion massiques des unités à LCST dans le polymère final est de 51%.

Le polymère ainsi obtenu présente une solubilité dans l'eau, à 20°C, d'au moins 10 g/l.

Exemple 2

5

De manière similaire à l'exemple 1, on prépare les cinq polymères suivants, dans lesquels les greffons sont toujours un copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé :

| | Squelette | Proportion massique des unités à LCST dans le polymère final | Taux de greffage (% en mole) |
|------------|---|--|------------------------------|
| Exemple 2a | polyacrylate de sodium (PM : 450000) | 35% | 2% |
| Exemple 2b | polyacrylate de sodium (PM : 750000) | 58% | 5,2% |
| Exemple 2c | polyacrylate de sodium (PM : 750000) | 51% | 3,9% |
| Exemple 2d | polyacrylate de sodium (PM : 450000) | 59% | 5,3% |
| Exemple 2e | Carbomer (Carbopol 980 de Goodrich) Sous forme de sel de sodium | 51% | 3,9% |

10

Exemple 3

Dans un réacteur de 1 litre muni d'un réfrigérant, on dissout 1,51 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne 750 000 g/mole (Aldrich) dans 350 ml d'eau désionisée sous agitation à 20°C pendant 12 heures. Le pH du milieu réactionnel est alors ajusté à 8 à l'aide d'une solution de soude 1M.

- 5 On dissout 1,60 grammes de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé (Jeffamine M-2005 de Huntsman) dans 100 ml d'eau désionisée sous agitation à 5°C pendant 30 minutes. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel sous vive agitation.

- 10 On dissout 1,84 grammes de chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl carbodiimide dans 50 ml d'eau désionisée sous agitation à 20°C pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée sous vive agitation, goutte à goutte, au milieu réactionnel précédent qui est alors chauffé à 60°C pendant 6 heures.

Le milieu réactionnel est refroidi à 20°C puis concentré et précipité dans l'acétone.

- 15 Le polymère sous forme solide est récupéré par filtration et lavé avec un excès d'acétone. La poudre est broyée et séchée sous vide à 35°C.

On obtient 3,33 g de polyacrylate de sodium (750 000 g/mole) greffé par 3,1% (en mole) de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé (rendement 94%).

20

Exemple 4

- On compare les polymères selon l'invention avec les polymères de l'art antérieur décrits dans la publication Hourdet et al., Polymer, vol.38, no10, pp.2535-2547,
25 1997.

30

Composés testés :

| | Squelette hydro-soluble | Greffons (unités à LCST) | Proportion : unités à LCST dans polymère final (en poids) | Taux de greffage (% en mole) |
|--------------|--------------------------------------|--|---|------------------------------|
| Exemple 1 | polyacrylate de sodium; PM=450000 | (OE) ₆ (OP) ₃₉ statistique mono-aminé; PM=2600 | 51% | 3,9% |
| Exemple 2a | polyacrylate de sodium; PM=450000 | (OE) ₆ (OP) ₃₉ statistique mono-aminé; PM=2600 | 35% | 2% |
| Exemple 2d | polyacrylate de sodium; PM=450000 | (OE) ₆ (OP) ₃₉ statistique mono-aminé; PM=2600 | 59% | 5,3% |
| Comparatif 1 | polyacrylate de sodium; PM=150000 | (OE) ₁ (OP) ₉ statistique mono-aminé; PM=600 | 30% | 7% |
| Comparatif 2 | polyacrylate de sodium; PM=150000 | (OE) ₁ (OP) ₉ statistique mono-aminé; PM=600 | 55% | 21% |

- 5 On détermine, pour chacun de ces composés, à une concentration donnée dans l'eau, la différence entre la température T_{gel} de gélification de la solution aqueuse de polymère, et la température T_{dem} de démixtion des greffons à LCST seuls.

$$\Delta T = T_{gel} - T_{dem}$$

10

La température de gélification est déterminée à l'aide des courbes rhéologiques mesurant la viscosité en fonction de la température, pour la solution de polymère d'une part et pour une solution aqueuse de squelette hydrosoluble à une concen-

tration identique à la concentration en unités hydrosolubles dans la solution de polymère.

On considère la température de gélification atteinte lorsque la différence entre la viscosité de la solution de polymère et la viscosité de la solution de squelette hydrosoluble, est supérieure à 5%. La méthode de mesure de la viscosité est donnée dans l'exemple 6.

La température de démixtion est déterminée visuellement, pour une solution en greffons à LCST seuls, à une concentration identique à la concentration des greffons dans la solution de polymère.

On considère que la température de démixtion est atteinte lorsque la solution blanchit, c'est-à-dire n'est plus transparente au sens de la présente invention.

| Polymère | Concentration dans l'eau (% en poids) | Tgel | Tdem | ΔT |
|--------------|---------------------------------------|------|------|------------|
| Exemple 1 | 2% | 28 | 23 | 5 |
| Exemple 1 | 5% | 23 | 19 | 4 |
| Exemple 2a | 2% | 33 | 27 | 6 |
| Exemple 2d | 5% | 22 | 19 | 3 |
| Comparatif 1 | 2% | 65 | 49 | 16 |
| Comparatif 1 | 5% | 63 | 46 | 17 |
| Comparatif 2 | 2% | 30 | 47 | 13 |
| Comparatif 2 | 5% | 53 | 41 | 12 |

On constate donc un bon accord entre la température de démixtion des greffons à LCST et les propriétés du polymère greffé, pour les polymères de l'invention; ceci n'est pas le cas pour les polymères de l'art antérieur.

5 Exemple 5

On compare les polymères selon l'invention avec des polymères de l'art antérieur décrits dans WO95/24430.

- 10 On mesure, par spectroscopie UV visible, à une longueur d'onde égale à 500 nm, l'absorbance de solutions aqueuses comprenant ces polymères, à une température de 35°C et de 40°C.

On en déduit la transmittance selon la relation : absorbance = -log transmittance.

- 15 On obtient les résultats suivants :

| | Transmittance | |
|---|---------------|--------|
| | à 35°C | à 40°C |
| Comparaison 1 à 0,2% en poids dans l'eau | 76% | 63% |
| Comparaison 2 à 0,2% en poids dans l'eau | 50% | 42% |
| Polymère de l'exemple 1 à 5% en poids dans l'eau | 89% | 88% |
| Polymère de l'exemple 2a à 2% en poids dans l'eau | 88% | 87% |

Comparaison 1 : copolymère bloc poly(N-isopropylacrylamide) et acide polyacrylique 24/76 (figure 1 de WO95/24430)

- 20 Comparaison 2 : copolymère bloc poly(N-isopropylacrylamide) et acide polyacrylique 43/57 (figure 1 de WO95/24430)

On constate donc que le polymère selon l'invention conduit à des compositions nettement plus transparentes que celles de l'art antérieur.

5 **Exemple 6**

On prépare un gel aqueux thermogélifiant comprenant :

| | | |
|----|---|-----------|
| | - polymère de l'exemple 1 (matière sèche) | 5 g |
| | - chlorure de sodium | 1,17 g |
| 10 | - eau | qsp 100 g |

Cette composition est préparée par simple introduction du polymère dans l'eau salée sous agitation pendant 2 heures à 20°C.

15 On mesure la viscosité de la composition, à 20°C et à 32°C, à l'aide d'un rhéomètre Haake RS150 muni d'une géométrie cône/plan 3,5 cm/2° ou 6cm/2° et d'un système de contrôle de la température. Les mesures de viscosité sont réalisées dans le mode écoulement en imposant un gradient de cisaillement égal à 10 s⁻¹.

20 On obtient les résultats suivants :

- viscosité à 20°C : 0,015 Pa.s
- viscosité à 32°C : 5 Pa.s

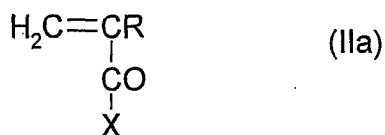
REVENDEICATIONS

1. Polymère comprenant des unités hydrosolubles portant au moins deux sites ré-
5 actifs, et des unités ayant une température de type LCST portant au moins un site
réactif, susceptible de réagir avec les sites réactifs portés par l'unité hydrosoluble,
de manière à former une liaison covalente, lesdites unités à LCST étant consti-
tuées de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,
ayant un nombre d'oxyde d'éthylène compris entre 0 et 40 inclus et un nombre
10 d'oxyde de propylène compris entre 15 et 60 inclus, ainsi que les sels de ce poly-
mère.

2. Polymère selon la revendication 1, se présentant sous la forme d'un polymère
séquencé (ou blocs) comprenant des séquences hydrosolubles alternées avec
15 des séquences à LCST, ou sous la forme d'un polymère greffé dont le squelette
est formé d'unités hydrosolubles et est porteur de greffons à LCST, cette structure
pouvant être partiellement réticulée.

3. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les unités
20 hydrosolubles sont obtenues par polymérisation radicalaire d'au moins un mono-
mère A, pris tel quel ou sous la forme de sel organique ou minéral, ces monomè-
res A étant choisis parmi, seuls ou en mélange :

- l'acide (méth)acrylique,
- 25 - les monomères vinyliques de formule (IIa) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇
- 30 - X est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire
ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 8 carbones, substitué par au moins un

groupement hydroxy (-OH); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (-NHR₁) ou tertiaire (-NR₁R₂) avec R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentant un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₁ + R₂ ne dépasse pas 26; un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor);

5 - les groupements -NH₂, -NHR' et -NR'R'' dans lesquels R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R' + R'' ne dépasse pas 26, lesdits R' et R'' étant
10 éventuellement substitués par un groupement hydroxy (-OH); sulfonique (-SO₃); sulfate (-SO₄); phosphate (-PO₄H₂); amine primaire (-NH₂); amine secondaire (-NHR₁), tertiaire (-NR₁R₂) et/ou quaternaire (-N⁺R₁R₂R₃) avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que la somme des
15 atomes de carbone de R₁ + R₂ ne dépasse pas 26, et que la somme des atomes de carbone de R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 27;

- l'anhydride maléique;

20 - l'acide itaconique;

- l'alcool vinylique de formule CH₂=CHOH;

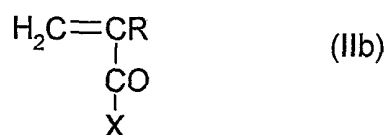
- l'acétate de vinyle de formule CH₂=CH-OCOCH₃

25

4. Polymère selon la revendication 3, dans lequel les unités hydrosolubles sont obtenues par polymérisation en outre d'au moins un monomère B, pris tel quel ou sous la forme de sel organique ou minéral, seuls ou en mélange,

- les monomères vinyliques de formule (IIb) suivante :

30



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇
 - X est choisi parmi les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 8 carbones, éventuellement substitué par un groupement sulfonique (-SO₃), sulfate (-SO₄), phosphate (-PO₄H₂); et/ou amine quaternaire (-N⁺R₁R₂R₃) avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 25 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 27;
 - 10 - les N-vinylactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame;
 - les vinyléthers de formule CH₂=CHOR dans laquelle R est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 25 carbones;
 - 15 - les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le styrène sulfonate;
 - le chlorure de diméthylallyl ammonium;
 - 20 - la vinylacétamide.
5. Polymère selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel les unités hydrosolubles sont choisies parmi :
- les polyuréthanes hydrosolubles ayant au moins deux sites réactifs, notamment portant des fonctions acides carboxyliques,
 - 25 - la gomme xanthane,
 - les alginates et leurs dérivés tels que l'alginate de propylène glycol ;
 - les dérivés de cellulose et notamment la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée;
 - 30 - les galactomannanes et leurs dérivés, tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium, le chlorure de guar hydroxypropyl tri-méthyl ammonium;

- la polyéthylène imine.

6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les unités hydrosolubles ont une masse molaire comprise entre 10000 g/mole et
5 5 000 000 g/mole lorsqu'elles constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé; ou une masse molaire comprise entre 5000 g/mole et 100000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs.

7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les unités à
10 LCST sont constituées de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, de formule $(OE)_m(OP)_n$
dans laquelle m est un nombre compris entre 1 et 20 inclus et n est un nombre compris entre 20 et 50 inclus.

15 8. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la masse molaire des unités à LCST est comprise entre 1500 et 5300 g/mole, notamment comprise entre 2000 et 4000 g/mole.

9. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les unités à
20 LCST se présentent sous la forme de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, aminés, notamment monoaminés, diamminés ou triaminés.

10. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion massique des unités à LCST dans le polymère final est de préférence comprise entre 5% et 70%, notamment entre 20% et 65%, et particulièrement entre
25 30% et 60% en poids, par rapport au polymère final.

11. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température de demixtion par chauffage de type LCST desdites unités à LCST est comprise entre 5°C et 40°C, de préférence 10°C et 35°C, pour une concentration
30 massique dans l'eau, de 1% en poids desdites unités à LCST.

12. Polymère selon l'une des revendications précédentes, présentant une solubilité dans l'eau, à 20°C, d'au moins 10 g/l, de préférence d'au moins 20 g/l.

13. Polymère selon l'une des revendications précédentes, permettant l'obtention d'une composition aqueuse épaissie, voire gélifiée, qui présente une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelque soit la longueur d'onde comprise
5 entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 80%, de préférence d'au moins 85%.

14. Composition aqueuse comprenant au moins un polymère tel que défini selon l'une des revendications précédentes ou l'un de ses sels, et une phase aqueuse.
10

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle les polymères sont présents en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids, notamment de 0,05 à 15% en poids, et en particulier de 0,1 à 10% en poids.

15 16. Composition selon l'une des revendications 14 à 15, comprenant par ailleurs un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

17. Composition selon l'une des revendications 14 à 16, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique, de maquillage ou de soin, susceptible d'être
20 appliquée sur la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/02094

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|---|---|-----------------------|
| IPC 7 | G08G81/02 | C08F8/32 |
| A61K7/48 | A61K7/02 | A61K47/30 |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | |
| IPC 7 | C08G | C08F |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| EPO-Internal, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 722 994 A (LEXMARK INT INC) 24 July 1996 (1996-07-24) example 2 | 1-15 |
| X | WO 98 31643 A (GRACE W R & CO) 23 July 1998 (1998-07-23) examples 1,4 | 1-15 |
| X | WO 97 35814 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 2 October 1997 (1997-10-02) example 6 | 1 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| ° Special categories of cited documents : | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | |
| *E* earlier document but published on or after the international filing date | *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | |
| *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. | |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | *Z* document member of the same patent family | |
| *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report | |
| 4 October 2001 | 15/10/2001 | |
| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer | |
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Pollio, M | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/FR 01/02094

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | HOURDET D ET AL: "Synthesis of thermoassociative copolymers", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, VOL. 38, NR. 10, PAGE(S) 2535-2547 XP004059755 ISSN: 0032-3861 cited in the application the whole document ----- | 1-13 |
| A | EP 0 858 795 A (OREAL) 19 August 1998 (1998-08-19) the whole document ----- | 1-17 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 01/02094

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|--------------|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0722994 | A | 24-07-1996 | US 5589522 | A 31-12-1996 |
| | | | BR 9505978 | A 23-12-1997 |
| | | | CA 2164553 | A1 22-06-1996 |
| | | | DE 69510026 | D1 08-07-1999 |
| | | | DE 69510026 | T2 23-12-1999 |
| | | | EP 0722994 | A1 24-07-1996 |
| | | | JP 8231912 | A 10-09-1996 |
| ----- | | | | |
| WO 9831643 | A | 23-07-1998 | AU 724926 | B2 05-10-2000 |
| | | | AU 5922298 | A 07-08-1998 |
| | | | BR 9806913 | A 18-04-2000 |
| | | | CN 1244184 | T 09-02-2000 |
| | | | EP 1007491 | A1 14-06-2000 |
| | | | JP 2001509127 | T 10-07-2001 |
| | | | US 6139623 | A 31-10-2000 |
| | | | WO 9831643 | A1 23-07-1998 |
| ----- | | | | |
| WO 9735814 | A | 02-10-1997 | US 5614017 | A 25-03-1997 |
| | | | US 5670578 | A 23-09-1997 |
| | | | AT 192729 | T 15-05-2000 |
| | | | AU 704736 | B2 06-05-1999 |
| | | | AU 2029197 | A 17-10-1997 |
| | | | CA 2250139 | A1 02-10-1997 |
| | | | CN 1275966 | A 06-12-2000 |
| | | | DE 69701975 | D1 15-06-2000 |
| | | | DE 69701975 | T2 26-10-2000 |
| | | | WO 9735814 | A1 02-10-1997 |
| | | | EP 0889860 | A1 13-01-1999 |
| | | | ES 2146087 | T3 16-07-2000 |
| | | | GR 3033603 | T3 31-10-2000 |
| | | | JP 2001501570 | T 06-02-2001 |
| | | | TR 9801911 | T2 18-01-1999 |
| TW 387867 | B 21-04-2000 | | | |
| ----- | | | | |
| EP 0858795 | A | 19-08-1998 | FR 2759286 | A1 14-08-1998 |
| | | | CA 2226423 | A1 10-08-1998 |
| | | | EP 0858795 | A1 19-08-1998 |
| | | | JP 10218728 | A 18-08-1998 |
| | | | US 6159457 | A 12-12-2000 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D e Internationale No
PCT/FR 01/02094

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE | | |
|---|--|-------------------------------|
| CIB 7 | G08G81/02 | C08F8/32 |
| | A61K7/48 | A61K7/02 |
| | | A61K47/30 |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) | | |
| CIB 7 | C08G | C08F |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) | | |
| EPO-Internal, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | EP 0 722 994 A (LEXMARK INT INC) 24 juillet 1996 (1996-07-24) exemple 2 | 1-15 |
| X | WO 98 31643 A (GRACE W R & CO) 23 juillet 1998 (1998-07-23) exemples 1,4 | 1-15 |
| X | WO 97 35814 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 2 octobre 1997 (1997-10-02) exemple 6 | 1 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| ° Catégories spéciales de documents cités: | | |
| *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent | *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention | |
| *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date | *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément | |
| *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) | *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier | |
| *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens | *&* document qui fait partie de la même famille de brevets | |
| *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale | |
| 4 octobre 2001 | 15/10/2001 | |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé | |
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Pollio, M | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D... e internationale No
PCT/FR 01/02094

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>HOURDET D ET AL: "Synthesis of thermoassociative copolymers", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, VOL. 38, NR. 10, PAGE(S) 2535-2547 XP004059755 ISSN: 0032-3861 cité dans la demande le document en entier -----</p> | 1-13 |
| A | <p>EP 0 858 795 A (OREAL) 19 août 1998 (1998-08-19) le document en entier -----</p> | 1-17 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

le Internationale No

PCT/FR 01/02094

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------|------------------------|---|------------------------|
| EP 0722994 | A | 24-07-1996 | US 5589522 A | 31-12-1996 |
| | | | BR 9505978 A | 23-12-1997 |
| | | | CA 2164553 A1 | 22-06-1996 |
| | | | DE 69510026 D1 | 08-07-1999 |
| | | | DE 69510026 T2 | 23-12-1999 |
| | | | EP 0722994 A1 | 24-07-1996 |
| | | | JP 8231912 A | 10-09-1996 |
| WO 9831643 | A | 23-07-1998 | AU 724926 B2 | 05-10-2000 |
| | | | AU 5922298 A | 07-08-1998 |
| | | | BR 9806913 A | 18-04-2000 |
| | | | CN 1244184 T | 09-02-2000 |
| | | | EP 1007491 A1 | 14-06-2000 |
| | | | JP 2001509127 T | 10-07-2001 |
| | | | US 6139623 A | 31-10-2000 |
| | | | WO 9831643 A1 | 23-07-1998 |
| | | | WO 9735814 | A |
| US 5670578 A | 23-09-1997 | | | |
| AT 192729 T | 15-05-2000 | | | |
| AU 704736 B2 | 06-05-1999 | | | |
| AU 2029197 A | 17-10-1997 | | | |
| CA 2250139 A1 | 02-10-1997 | | | |
| CN 1275966 A | 06-12-2000 | | | |
| DE 69701975 D1 | 15-06-2000 | | | |
| DE 69701975 T2 | 26-10-2000 | | | |
| WO 9735814 A1 | 02-10-1997 | | | |
| EP 0889860 A1 | 13-01-1999 | | | |
| ES 2146087 T3 | 16-07-2000 | | | |
| GR 3033603 T3 | 31-10-2000 | | | |
| JP 2001501570 T | 06-02-2001 | | | |
| TR 9801911 T2 | 18-01-1999 | | | |
| TW 387867 B | 21-04-2000 | | | |
| EP 0858795 | A | 19-08-1998 | FR 2759286 A1 | 14-08-1998 |
| | | | CA 2226423 A1 | 10-08-1998 |
| | | | EP 0858795 A1 | 19-08-1998 |
| | | | JP 10218728 A | 18-08-1998 |
| | | | US 6159457 A | 12-12-2000 |