

(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
3 novembre 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/103102 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 293/00, C08L 53/00, C09D 153/00,
C09J 153/00, A61K 7/00, C08F 220/10

(74) Mandataire : **POULIN, Gérard**; Brevaux, 3, rue du Doc-
teur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050227

(22) Date de dépôt international : 8 avril 2005 (08.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(30) Données relatives à la priorité :
0450718 9 avril 2004 (09.04.2004) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4/8 Cours Michelet, F-92800
PUTEAUX (FR). **L'OREAL** [FR/FR]; 14, rue Royale,
F-75008 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PASSADE
BOUPAT, Nicolas** [FR/FR]; Résidence Hermès III, 5
rue d'Isly, F-64000 PAU (FR). **GUERRET, Olivier**
[FR/FR]; 6 route du Lac, F-64230 MAZEROLLES (FR).
MOUGIN, Nathalie [FR/FR]; 18, rue Titon, F-75011
Paris (FR). **SCHULTZE, Xavier** [FR/FR]; 48, allée de la
Charmille, F-77340 Pontault-Combault (FR). **HERNAN-
DEZ, Franck** [FR/FR]; 56 bis, allée du Centre, F-93250
Villemomble (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
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: SEQUENCED COPOLYMER, COMPOSITION COMPRISING SAID COPOLYMER AND COSMETIC
TREATMENT METHOD

(54) Titre : COPOLYMERE SEQUENCE, COMPOSITION LE COMPRENANT ET PROCEDE DE TRAITEMENT COSME-
TIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a sequenced copolymer, to a composition comprising said copolymer, and to a cosmetic treat-
ment method. The invention especially relates to a linear, ethylenic, sequenced copolymer containing at least one ionic hydrophilic
pattern in each sequence. Said pattern can be different from one sequence to the next, and each sequence contains between 2 and
100 wt. % thereof in relation to the weight of said sequence. The invention also relates to a cosmetic or pharmaceutical composition
comprising one such copolymer, and to a cosmetic make-up method or a care method for keratin materials using said composition.

(57) Abrégé : Copolymère séquencé, composition le comprenant et procédé de traitement cosmétique. La présente invention
concerne un copolymère séquencé, éthylénique, linéaire, comportant dans chaque séquence au moins un motif hydrophile ionique,
qui peut être différent d'une séquence à l'autre, ledit motif hydrophile ionique étant présent dans chaque séquence à raison de
2 à 100 % en poids par rapport au poids de ladite séquence. L'invention concerne également une composition cosmétique ou
pharmaceutique comprenant un tel copolymère, ainsi qu'un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques
employant ladite composition.



WO 2005/103102 A2

**COPOLYMÈRE SÉQUENCÉ, COMPOSITION LE COMPRENANT ET
PROCÉDÉ DE TRAITEMENT COSMÉTIQUE**

La présente invention a trait à de nouveaux copolymères séquencés, à leur utilisation dans le domaine cosmétique notamment, ainsi qu'aux compositions les comprenant.

Dans le domaine cosmétique, il est souvent recherché des polymères aux propriétés antinomiques : obtenir une bonne fixation sans collant; une bonne tenue des produits à l'humidité avec une bonne élimination au shampoing; ou encore une composition de maquillage associant confort et tenue. Par ailleurs, ces polymères doivent de préférence être véhiculés dans l'eau, sous forme soluble ou dispersible.

C'est la raison pour laquelle les formulateurs se sont tournés plus particulièrement vers les copolymères, et en particulier vers les polymères blocs ou polymères séquencés, qui présentent des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent notamment permettre l'obtention de ces propriétés antinomiques, car ils résultent de l'association, au sein d'une même chaîne, de séquences de propriétés différentes : l'une pouvant apporter la rigidité et l'autre la souplesse, par exemple.

Ainsi, les propriétés de coiffant des produits de coiffage ou des laques peuvent être modulées. Cela permet également, dans le cas des vernis à ongles d'optimiser la résistance à l'usure et l'adhésion des films sur l'ongle, sans générer de

collant de surface des films. Pour cela, au sein d'une même chaîne, on pourra associer une séquence apportant l'adhésion et une séquence évitant le collant.

Dans le domaine cosmétique, on connaît plus particulièrement comme copolymères-blocs véhiculables dans l'eau, les copolymères à base de POE-PPO (polyoxyde d'éthylène/polyoxyde de propylène). Toutefois, ces polymères ne présentent pas de propriétés mécaniques satisfaisantes. En particulier, ils n'apportent aucune tenue à la coiffure.

Parmi les autres copolymères blocs véhiculables dans l'eau, on peut citer ceux décrits dans la demande WO02/28358. En particulier, sont décrits des copolymères blocs dont une séquence est un copolymère comportant majoritairement des motifs hydrophiles non ioniques en mélange avec des motifs hydrophobes. Ces copolymères ont un caractère non ionique. De façon à les rendre solubles dans l'eau, la quantité de motif hydrophile est très élevée; cette limitation ne permet pas d'accéder à un éventail important de structures. Ce document décrit également des polymères blocs dont une séquence est un copolymère comprenant des motifs acide acrylique, et une autre séquence est hydrophile non ionique. Ces polymères blocs présentent toutefois une forte fluctuation de leurs propriétés en fonction de l'humidité.

Il en est de même des copolymères blocs décrits dans WO02/28357 qui sont hydrosolubles, et dans lesquels toutes les séquences sont formées de monomères

non ioniques, mais qui présentent également de fortes fluctuations de leurs propriétés en fonction de l'humidité.

On peut encore citer la demande W000/71591 qui décrit des copolymères blocs comprenant une séquence homopolymère cationique associée à une séquence hydrophile non ionique, et l'utilisation de ces copolymères pour améliorer la qualité des mousses dans les produits d'hygiène corporelle.

Toutefois, ces polymères présentent l'inconvénient d'être peu compatibles avec les composés anioniques, notamment les tensioactifs anioniques, généralement employés dans les shampooings. Par ailleurs, lorsqu'ils sont employés dans des produits de coiffage, par exemple de type laque, ces polymères présentent le défaut d'être difficilement éliminables au shampooing.

On connaît encore par la demande W001/16187 des copolymères diblocs ou triblocs pouvant donner des compositions aqueuses gélifiées; ces copolymères peuvent notamment être du type poly(styrène/acide méthacrylique)-b-poly(acrylate d'éthyle/acide méthacrylique). Toutefois, ces copolymères sont des épaississants ce qui, dans certains cas, peut être considéré comme un inconvénient, notamment en rendant la formulation difficile. En effet, l'obtention de gels n'est pas toujours recherchée : c'est le cas par exemple pour les aérosols ou les vernis à ongles, pour lesquels des solutions fluides sont nécessaires.

On a donc constaté que la majorité des copolymères blocs destinés à être véhiculés dans l'eau comprennent majoritairement des motifs hydrophobes et ont tendance à former des gels, ce qui est un inconvénient.

La présente invention a pour but de proposer des copolymères blocs, ou polymères séquencés, qui présentent des propriétés mécaniques intéressantes, et qui peuvent être employés en quantité importante sans influencer de manière sensible sur l'épaississement ou la gélification, donc la viscosité, de la composition qui les contient. En particulier, les copolymères selon l'invention ne forment pas dans l'eau, de gel viscoélastique, c'est-à-dire de gel ayant un module élastique (G') supérieur au module visqueux (G'').

Par ailleurs, on recherche également des copolymères formant un film ou un dépôt dont l'élimination au shampooin est parfaite.

Un objet de l'invention est donc un copolymère séquencé, éthylénique, linéaire, comportant au moins une première séquence, et au moins une deuxième séquence, chaque séquence comprenant au moins un motif hydrophile ionique, qui peut être différent d'une séquence à l'autre, ledit motif hydrophile ionique étant présent dans chaque séquence à raison de 2 à 100 % en poids par rapport au poids de ladite séquence.

Un autre objet est une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, notamment cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, au moins un copolymère tel que défini ci-après.

Les copolymères selon l'invention ont des propriétés mécaniques satisfaisantes: ils peuvent être rigides tout en possédant une certaine souplesse ou élasticité, assurant un maintien de la chevelure durable dans le temps. Ils peuvent également présenter une bonne adhésion sans être collants au toucher.

Ils trouvent une application toute particulière dans le domaine cosmétique, notamment en capillaire ou en maquillage.

Lorsqu'ils sont employés dans des vernis à ongles, ces polymères forment un dépôt qui adhère bien sur l'ongle sans pour autant s'user facilement.

Le polymère séquencé (ou polymère bloc) selon l'invention est un polymère éthylénique séquencé linéaire, avantageusement filmogène.

Par polymère "éthylénique», on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences successives

distinctes, c'est-à-dire de natures chimiques différentes.

Le polymère selon l'invention est un polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre. Notamment, tous les monomères employés pour préparer un polymère linéaire sont monofonctionnels, c'est-à-dire n'ont qu'une seule fonction polymérisable. Les amorceurs de polymérisation peuvent, quant à eux, être monofonctionnels ou difonctionnels.

Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Chaque séquence, ou bloc, du polymère selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents. Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné ou à gradient; la répartition des monomères au sein de chaque séquence peut donc être aléatoire ou contrôlée selon la nature et/ou la réactivité des monomères et/ou le procédé de préparation employé.

Le polymère séquencé selon l'invention comporte donc au moins deux séquences, avantageusement deux séquences (dibloc) ou trois séquences (tribloc), chacune des séquences comprenant au moins un monomère hydrophile ionique, présent dans chaque séquence à raison d'au moins 2% en poids par rapport au poids de la séquence.

Dans chaque séquence, ledit monomère hydrophile ionique peut en fait être un mélange de différents monomères hydrophiles ioniques.

Par ailleurs, le ou les monomère(s) hydrophile(s) ionique(s) peuvent être identiques, totalement ou partiellement, ou différents, d'une séquence à l'autre.

Les monomères hydrophiles ioniques sont présents dans chaque séquence à raison de 2 à 100% en poids, par rapport au poids de la séquence, notamment de 3 à 70% en poids, encore mieux de 5 à 50% en poids, voire de 8 à 30% en poids.

Un monomère est dit hydrophile si l'homopolymère correspondant est hydrophile c'est-à-dire s'il est hydrosoluble ou hydrodispersible.

L'homopolymère est hydrosoluble s'il est soluble dans l'eau, à raison d'au moins 5% en poids, à 25°C.

L'homopolymère est hydrodispersible s'il forme dans l'eau, à une concentration de 5 % en poids, à 25°C, une suspension ou dispersion stable de fines

particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 μm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière (avec un appareil de type Coulter Counter).

L'hydrophilie d'un monomère peut également être définie par la valeur du logarithme du coefficient de partage apparent octanol-1/eau, aussi appelé log P; on peut considérer qu'un monomère est hydrophile lorsque cette valeur est inférieure ou égale à 2, par exemple comprise entre -8 et 2, de préférence inférieure ou égale à 1,5, notamment inférieure ou égale à 1, et en particulier comprise entre -7 et 1, voire entre -6 et 0.

Les valeurs de log P sont connues et sont déterminées selon un test standard qui détermine la concentration du monomère dans l'octanol et l'eau.

Les valeurs peuvent notamment être calculées à l'aide du logiciel ACD (Advanced Chemistry Development) Software solaris V4.67; elles peuvent également être obtenues à partir de Exploring QSAR : hydrophobic, electronic and steric constants (ACS professional reference book, 1995).

Il existe encore un site Internet qui fournit des valeurs estimées (adresse : <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm>).

Ainsi qu'il est précisé plus haut, le polymère final comprend dans chacune de ses séquences

au moins un monomère hydrophile présent à au moins 2% en poids par rapport au poids de la séquence.

Pour ce faire, il est possible d'employer comme monomère de départ des monomères hydrophiles ioniques tels que décrits ci-après, qui seront copolymérisés selon l'état de l'art de manière à obtenir le polymère recherché.

Mais il est également possible de modifier le polymère préalablement synthétisé, de manière à obtenir lesdits monomères hydrophiles.

Par exemple, il est possible d'hydrolyser le polymère lorsqu'il comprend des motifs du type esters (méth)acryliques, susceptibles d'être hydrolysés pour donner des motifs à fonction acide carboxylique; ceci peut être le cas lorsque le polymère comprend des motifs du type (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, d'hydroxyéthyle, de tertibutyle, de benzyle, de triméthoxysilyle ou d'éthyltriméthoxysilyle.

On peut ainsi procéder à l'hydrolyse une fois le polymère synthétisé, selon des conditions acides (par exemple en présence d'acide sulfurique, acide chlorhydrique ou acide trifluoroacétique) ou basiques (par exemple en présence d'hydroxydes de métaux alcalinoterreux tels que la soude ou la potasse, d'alcoolates de métaux alcalins tels que le t-butylate de potassium, ou d'amines telles que l'ammoniaque). L'hydrolyse a généralement lieu entre 5 et 100°C, de préférence entre 15 et 80°C. Le polymère hydrolysé peut ensuite être purifié par précipitations répétées.

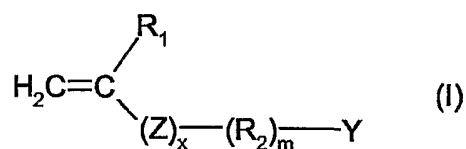
Il peut également être envisagé de faire réagir un composé du type HO-R-X, NHR'-R-X, HO-R-Y ou NHR'-R-Y (X et Y ayant les significations données ci-après), avec un polymère déjà formé comprenant des motifs du type glycidyle ou azlactone.

Les monomères hydrophiles ioniques présents dans le polymère final peuvent être choisis parmi les monomères hydrophiles anioniques, cationiques et/ou amphotères.

De préférence, chacune des séquences comprend au moins un monomère hydrophile anionique et/ou au moins un monomère hydrophile cationique.

Dans un mode de réalisation particulier, au moins une séquence peut comprendre à la fois au moins un monomère hydrophile cationique et au moins un monomère hydrophile anionique.

Parmi les monomères hydrophiles anioniques, on peut citer notamment les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant par exemple au moins une fonction acide carboxylique (COOH), phosphonique (PO₃H₂) ou sulfonique (SO₃H) comme par exemple ceux de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, de type C_pH_{2p+1} , avec p étant un entier compris entre 1 et 12, inclus;

Notamment, R1 peut représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle. De préférence, R1 représente l'hydrogène ou un radical méthyle.

- Z est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO- ou -O-; de préférence, Z est choisi parmi -COO- et -CONH-.

- x est 0 ou 1, de préférence 1.

-m est 0 ou 1 ;

- R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 30 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;

Dans le radical R2, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit radical R2, ou bien ledit radical R2 peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que hydroxy ou amino (NH₂, NHR' ou NR'R" avec R' et R" identiques ou différents représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22, notamment méthyle ou éthyle).

Notamment R2 peut être :

- un radical alkylène tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;

- un radical phénylène $-C_6H_4-$ (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P; ou bien un radical benzylène $-C_6H_4-CH_2-$ éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;

- un radical de formule $-CH_2-CHOH-$, $-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH_2-CH(NHR')-$, $-CH_2-CH(NHR')-$, $-CH_2-CH_2-CH(NR'R'')-$, $-CH_2-CH(NR'R'')-$, $-CH_2-CH=CH-$ avec R' et R'' représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, notamment méthyle ou éthyle.

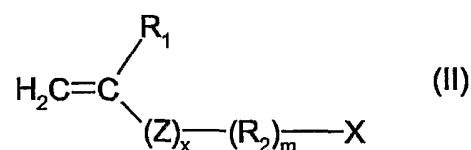
- Y est un groupement choisi parmi $-COOH$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-PO(OH)_2$ et $-OPO(OH)_2$.

Parmi les monomères hydrophiles anioniques plus particulièrement préférés, on peut citer notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide diacrylique, l'acide diméthylfumarique, l'acide citraconique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropanesulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide acrylamidoglycolique de formule $CH_2=CH-CONHCH(OH)COOH$, l'acide vinylphosphonique; le (méth)acrylate de 2-carboxyéthyle, le méthacrylate ou l'acrylate de sulfopropyle ($CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3SO_3H$), le

méthacrylate ou l'acrylate de sulfoéthyle et la vinylméthylsulfone, le 2-(méthacryloyloxy)éthylphosphate de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$; le maléate de diallyle de formule $\text{C}_3\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_5$; les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique tels que l'anhydride maléique, ainsi que leurs sels; et leurs mélanges.

La neutralisation des groupes anioniques peut être effectuée par une base minérale, telle que LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$; ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la diméthylamino-2-propanol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)propylamine.

Parmi les monomères hydrophiles cationiques, on peut citer les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment ceux de formule (II) suivante :



dans laquelle :

- R1, Z, x, R2 et m ont les mêmes significations que dans la formule (I) ci-dessus;

- X est (a) un groupe de formule $-N-R_6R_7$ avec R6 et R7 représentant, indépendamment l'un de l'autre,

(i) un atome d'hydrogène,

(ii) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P; notamment un groupement méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, isobutyle, lauryle, stéaryle;

(iii) un groupement oxyde d'alkylène de formule $-(R_8O)_yR_9$ avec R8 représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C2-C4, R9 est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C1-C30 et y est compris entre 1 et 250 inclus ;

(iv) R6 et R7 peuvent former avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle pouvant en outre être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N ;

ou bien X représente (b) un groupement $-R'6-N-R'7-$ dans lequel R'6 et R'7 forment avec l'atome d'azote un cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N.

Par exemple, X peut constituer un cycle aromatique ou non comportant un groupement amine tertiaire cationisable ou peut représenter un hétérocycle aromatique ou non, contenant un azote tertiaire, cationisable.

Parmi les radicaux X préférés, on peut citer les radicaux de type pyridine, indolyle, isoindolinyle, imidazolyle, imidazolinyle, piperidiny, pyrazolynyl, pyrazolyl, quinoline, pyrazolinyl, pyridinyl, piperazinyl, pyrrolidinyl, quinidinyl, thiazolinyl, morpholine, guanidino, amidino, et leurs mélanges.

Parmi les monomères hydrophiles cationiques préférés, on peut citer, seuls ou en mélange :

- la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, l'allylamine et l'allylpyridine;
- les (méth)acrylates d'aminoalkyles, tels que les (méth)acrylates de [N,N-di (C1-C4)

alkylamino] (C1-C6) alkyle ou les (méth)acrylates de [N-(C1-C4)alkylamino] (C1-C6) alkyle et notamment le (méth)acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-aminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-(N-tertbutylamino)éthyle;

- les (méth)acrylamides d'aminoalkyles, tels que les (méth)acrylamides de [N,N-di(C1-C4)alkylamino] (C1-C6) alkyle ou les (méth)acrylamides de [N-(C1-C4)alkyle amino] (C1-C6) alkyle, et notamment le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminopropyle, le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminoéthyle; le (méth)acrylamide de 3-aminopropyle;

- la vinylamine, la vinylimidazole, le 2-(diéthylamino)éthylstyrène;

- la N-vinylimidazole, la N-vinyl-2-méthylimidazole, la N-vinylcarbazole;

ainsi que leurs sels et/ou leurs formes quaternisées.

Parmi les formes salifiées, on peut citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique.

On peut également citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par

exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

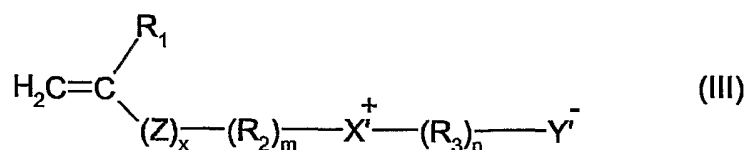
La neutralisation des motifs anioniques ou cationiques, de même que la quaternisation, peut être totale ou partielle.

Les groupes amines tertiaires peuvent être quaternisés par des composés à halogène mobile, notamment des halogénures d'alkyles tels que des chlorures ou des bromures d'alkyles en C1-C12, et par exemple le bromure de méthyle ou le chlorure d'éthyle.

Ces groupes peuvent encore être quaternisés par des composés à halogène mobile comportant des fonctions acides carboxyliques ou sulfoniques, notamment le chloroacétate de sodium; ou par des sulfones cycliques, par exemple la propanesulfone. On obtient ainsi des monomères hydrophiles amphotères (ou bétaïnes, ayant au moins une charge (+) et au moins une charge (-) portées par le même monomère).

La quaternisation peut être effectuée sur le polymère déjà synthétisé ou sur les monomères de départ, avant polymérisation.

Les polymères résultant pourront donc comprendre des monomères amphotères pouvant répondre à la formule (III)



dans laquelle :

- R₁, Z, x, R₂ et m ont les mêmes significations que dans la formule (I) ci-dessus;

- X⁺ est un groupe divalent de formule -N⁺R'₆R'₇, avec R'₆ et R'₇ représentant, indépendamment l'un de l'autre,

(i) un atome d'hydrogène,

(ii) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle ou isobutyle;

(iii) un groupement oxyde d'alkylène de formule -(R₈O)_yR₉ avec R₈ représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C₂-C₄, R₉ est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀ et y est compris entre 1 et 250 inclus ;

(iv) R'₆ et R'₇ peuvent former avec l'atome d'azote un cycle (NR'₆R'₇ ou R'₆NR'₇) saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés,

éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N.

- Y'⁻ est un groupement choisi parmi -COO⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -PO₃²⁻ et -PO₄²⁻.

- R3 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P.

Dans le radical R3, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit radical R3, ou bien ledit radical R3 peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que hydroxy ou amino; notamment R3 peut être :

- un radical alkylène tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;

- un radical phénylène -C₆H₄- (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou bien un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P;

- n est 0 ou 1.

On peut en particulier citer la N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaine, la N,N-dimethyl-N-(3-methacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaine et la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bétaine, et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation préféré, le copolymère selon l'invention comprend de 4 à 100% en poids, notamment de 8 à 80% en poids, voire de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du copolymère, de motifs hydrophiles ioniques.

Avantageusement, le copolymère selon l'invention est soluble ou dispersible dans l'eau, à 25°C, à raison de 5% en poids.

Outre les monomères hydrophiles ioniques, les séquences du copolymère séquencé selon l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs monomères additionnels choisis parmi les monomères hydrophiles non ioniques, les monomères hydrophobes et leurs mélanges.

Ces monomères additionnels peuvent être identiques ou différents d'une séquence à l'autre.

Ce ou ces monomères additionnels sont des monomères éthyléniques copolymérisables avec le ou les monomères hydrophiles ioniques, quel que soit leur coefficient de réactivité.

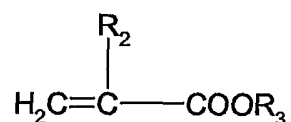
De préférence, les monomères hydrophiles non ioniques peuvent être présents à raison de 0 à 98% en poids, par rapport au poids de la séquence, notamment de 2 à 95% en poids, et encore mieux de 3 à 92% en poids, dans au moins une séquence, voire dans chaque séquence.

De préférence, les monomères hydrophobes peuvent être présents à raison de 0 à 98% en poids, par rapport au poids de la séquence, notamment de 2 à 95% en poids, et encore mieux de 3 à 92% en poids, dans au moins une séquence, voire dans chaque séquence.

Parmi les monomères hydrophiles non ioniques ou hydrophobes susceptibles d'être copolymérisés avec les monomères hydrophiles ioniques pour former les polymères selon l'invention, on peut citer, seuls ou en mélange, :

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle R_2 est l'hydrogène ou méthyle (CH_3) et R_3 représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si(R₄R₅R₆) et -Si(R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle;

notamment R₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle notamment éthyl-2-hexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluorooctyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy(C₁₋₄) alkyle(C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,

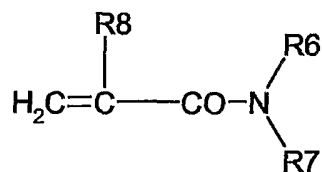
- un groupe aralkyle en C₄-C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle, lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C1-4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,

- un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₂H₄)_m-OH, -(OC₂H₄)_m-O-méthyle ou -(OC₂H₄)_m-O-béhnyle; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₃H₆)_m-OH ; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m.

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R_8 désigne H ou méthyle;

et R_7 et R_6 identiques ou différents
représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si ($R_4R_5R_6$) et -Si (R_4R_5)O, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
notamment R_6 ou R_7 peuvent être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluorooctyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C_{1-4} tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C_{1-4}) alkyle (C_{1-4}) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C1-C4), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C1-4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle;

- un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₂H₄)_m-OH, -(OC₂H₄)_m-O-méthyle ou -(OC₂H₄)_m-O-bébényle; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₃H₆)_m-OH ; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m.

Des exemples de tels monomères additionnels sont le (méth)acrylamide, le N-éthyl(méth)acrylamide,

le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, le N-undécylacrylamide, et le N-(2-hydroxypropylméthacrylamide).

-(iv) les composés vinyliques de formule :
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}_9$,

dans laquelle R_9 est un groupe hydroxyle; un halogène (Cl ou F); un groupe NH_2 ; un groupe $-\text{OR}_{10}$ où R_{10} représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); un groupe acétamide (NHCOCH_3); un groupe OCOR_{11} où R_{11} représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle), cycloalkyle en C_3 - C_{12} , aryle en C_3 - C_{20} ou arallyle en C_4 - C_{30} ; ou encore R_9 est choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi $-\text{OH}$, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6)$ et $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5)\text{O}$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} tel que isobornyle, cyclohexane,

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,

- un groupe arylealkyle ou alkylaryle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non, tels que la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame;

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

Des exemples de tels monomères additionnels sont le vinylcyclohexane, et le styrène (hydrophobes);

la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame (hydrophiles non ioniques); l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle (hydrophobes); le vinylméthyléther, le vinyléthyléther et le vinylisobutyléther.

-(v) les composés allyliques de formule :

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$ ou $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$ dans lesquelles R_9 a la même signification que ci-dessus.

On peut notamment citer l'allylméthyléther, le 3-allyloxy-1,2-propanediol ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) et le 2-allyloxyéthanol ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$).

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpoly-diméthylsiloxane, ou les (méth)acrylamides siliconés.

Parmi les monomères additionnels (notamment hydrophiles non ioniques) plus particulièrement préférés, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants pour lesquels la T_g est donnée entre parenthèse à titre indicatif :

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle comprend 2 à 4 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ($T_g = 15^\circ\text{C}$), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (55°C), le méthacrylate

de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle, le (méth)acrylamide de N-(2-hydroxypropyle);

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'alkoxy(C₁₋₄) alkyle(C₁₋₄) tels que les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de méthoxyéthyle, de 2-éthoxyéthyle, de méthoxypropyle et de di-(2-éthoxyéthyle); plus particulièrement le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle;

- le (méth)acrylamide et le N,N-diméthylacrylamide;

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides à groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C₁ à C₄, par exemple les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de polyéthylèneglycol (à terminaison méthoxy ou hydroxy); et plus particulièrement le méthacrylate de polyéthylèneglycol à terminaison hydroxy ($n=8, 10, 12, 45, 90$ ou 200) et le méthacrylate de polyéthylèneglycol à terminaison méthoxy ($n= 8, 10, 12, 45, 90$ ou 200) ($T_g = -55^\circ C$).

- les vinylactames telles que la vinylpyrrolidone et la vinylcaprolactame;

- les vinyléthers tels que le vinylméthyléther ($T_g = -34^\circ C$) et le vinyléthyléther;

- la vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame;

- les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose et le (méth)acrylate d'éthyleglucoside.

On peut également citer, parmi les monomères additionnels (notamment hydrophobes) plus particulièrement préférés, seul ou en mélange, les monomères suivants pour lesquels la Tg est donnée entre parenthèse à titre indicatif :

- l'acrylate de t-butylbenzyle, l'acrylate de t-butylcyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle (94°C), l'acrylate de furfuryle, l'acrylate de n-hexyle (45°C), l'acrylate de t-butyle (50°C), l'acrylate de cyclohexyle (19°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (15°C), l'acrylate de méthyle (10°C), l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate d'isobutyle (-24°C), l'acrylate de méthoxyéthyle (-33°C), l'acrylate de n-butyle (-54°C), l'acrylate d'éthylhexyle (-50°C), l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle;

- le méthacrylate de t-butylbenzyle, le méthacrylate de t-butylcyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle (111°C), le méthacrylate de méthyle (100°C), le méthacrylate de cyclohexyle (83°C), le méthacrylate d'éthyle (65°C), le méthacrylate de benzyle (54°C), le méthacrylate d'isobutyle (53°C), le méthacrylate de butyle (20°C), le méthacrylate de n-hexyle (-5°C), le méthacrylate d'éthylhexyle, le méthacrylate d'octyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isodécyle;

- le styrène (100°C), le vinylcyclohexane, l'acétate de vinyle (23°C), le vinylméthyléther (-34°C), le néononanoate de vinyle, le néododécanoate de vinyle;

- la N-butylacrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, la N,N-dibutylacrylamide, la N-t-butylacrylamide, le N-octylacrylamide.

De préférence, les copolymères selon l'invention peuvent comprendre au moins une séquence comprenant des monomères choisis parmi l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de cyclohexyle (19°C), l'acrylate d'éthyle (10°C), le méthacrylate de méthyle (100°C), le méthacrylate de cyclohexyle (83°C), le méthacrylate d'éthyle (65°C), le méthacrylate de butyle (20°C) et le styrène (100°C).

De préférence, les copolymères selon l'invention peuvent comprendre au moins une séquence comprenant des monomères choisis parmi le méthacrylate de n-hexyle (-5°C), l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate d'isobutyle (-24°C), l'acrylate de n-butyle (-54°C), l'acrylate d'éthylhexyle (-50°C); le méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylate avec un nombre m de motifs éthylèneglycol de 8,12, 90, 180, 200; le méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylamide avec m= 8,12, 90, 180 ou 200; le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) OH avec m= 8,12, 90, 180 ou 200; le (méth)acrylamide de poly(éthylène glycol) OH avec m= 8,12, 90, 180 ou 200; la vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame; le vinylméthyléther et le vinyléthyléther.

De préférence, les copolymères selon l'invention peuvent être des copolymères comprenant deux séquences (diblocs), tels que :

- le poly(acide acrylique-co-acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide acrylique), et
- le poly(acide méthacrylique-co-acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique).

De préférence, les copolymères selon l'invention peuvent être des copolymères comprenant trois séquences (triblocs), tels que :

- le poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique),
- le poly(méthacrylate de méthyle co acide (méth)acrylique)-b-poly(acide méthacrylique co acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide méthacrylique),
- le poly(acrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acrylate de méthyle co acide acrylique),
- le poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle);
- le (polyacide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-(poly acide acrylique);

- le (polyacide méthacrylique)-b-poly(acide méthacrylique co acrylate de butyle)-b-(poly acide méthacrylique);

- le poly(acide acrylique co acrylate de cyclohexyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b- poly(acide acrylique co acrylate de cyclohexyle);

- le poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de cyclohexyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle);

- le poly(acide acrylique co méthacrylate de cyclohexyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique co méthacrylate de cyclohexyle);

- le poly(acide acrylique co acrylate d'isobornyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate d'isobornyle);

- le poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co méthoxypoly(éthylèneglycol)mono méthacrylate avec m=12)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique);

- le poly(acide acrylique co méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylate avec m=12)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylate avec m= 12).

De manière générale, on choisit de préférence les monomères constituant chaque séquence de manière à favoriser la séparation des phases entre lesdites séquences, puisque c'est cela qui va déterminer les propriétés du polymère final.

De préférence, au moins une des séquences du copolymère selon l'invention présente une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 20°C.

De préférence également, au moins une des séquences du copolymère selon l'invention présente une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 20°C.

La méthode de mesure des Tg est explicitée avant les exemples.

Dans un mode de réalisation particulier, le copolymère selon l'invention peut comprendre à la fois une séquence présentant une Tg supérieure ou égale à 20°C et une séquence présentant une Tg inférieure à 20°C. Le copolymère obtenu présente un caractère dit "élastomérique".

Il peut s'agir d'un copolymère dibloc, ne comprenant que ces deux séquences ou d'un copolymère tribloc ou comprenant trois séquences distinctes, par exemple une séquence centrale de Tg inférieure à 20°C et deux séquences aux extrémités de Tg supérieure ou égale à 20°C; ou encore une séquence centrale de Tg supérieure ou égale à 20°C et deux séquences aux extrémités de Tg inférieure ou égale à 20°C.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le copolymère peut comprendre au moins deux séquences distinctes présentant toutes les deux une Tg supérieure ou égale à 20°C. Ledit copolymère séquencé présente alors un caractère dit "rigide".

Les séquences de Tg supérieure à 20°C peuvent être obtenues par homopolymérisation de monomères dont les homopolymères ont une Tg > 20°C ou bien par copolymérisation de monomères de Tg > 20°C, mais également par copolymérisation de monomères de Tg > 20°C auxquels on peut adjoindre des monomères de Tg < 20°C.

De la même manière, les séquences de Tg inférieure à 20°C peuvent être obtenues par homopolymérisation de monomères de Tg < 20°C ou copolymérisation de monomères de Tg < 20°C, mais également par copolymérisation de monomères de Tg < 20°C auxquels on peut adjoindre des monomères de Tg > 20°C.

Dans un autre mode de réalisation, la teneur totale du copolymère en monomères dont l'homopolymère présente une Tg supérieure à 20°C, est de préférence supérieure ou égale à 50% en poids, notamment de l'ordre de 70% à 100% en poids, par rapport au poids total du copolymère séquencé. Ledit copolymère séquencé présente alors également un caractère dit "rigide".

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le copolymère peut comprendre au moins deux séquences distinctes présentant toutes les deux une T_g inférieure ou égale à 20°C. Ledit copolymère séquencé présente alors un caractère dit "adhésif".

Dans un autre mode de réalisation, la teneur totale du copolymère en monomères dont l'homopolymère présente une T_g inférieure à 20°C, est de préférence supérieure ou égale à 60% en poids, notamment de l'ordre de 70% à 100% en poids, par rapport au poids total du copolymère séquencé. Ledit copolymère séquencé présente alors un caractère dit "adhésif".

Par ailleurs, dans un mode de réalisation particulier, le copolymère selon l'invention comprend au moins une séquence hydrophile qui présente une T_g supérieure ou égale à 0°C, par exemple comprise entre 0 et 250°C, notamment entre 50°C et 200°C.

La masse moléculaire moyenne en poids M_w du copolymère séquencé selon l'invention est de préférence comprise entre 4 000 et 1 000 000, de préférence entre 10 000 et 800 000, de préférence encore entre 20 000 et 500 000, notamment entre 60 000 et 350 000.

Avantageusement, la masse moléculaire moyenne en poids M_w de chaque bloc ou séquence, est comprise entre 2000 et 500 000, de préférence entre

5000 et 400 000, et mieux comprise entre 10 000 et 300 000.

Les polymères selon l'invention peuvent être des polymères diblocs du type AB; ou bien des polymères triblocs du type ABA, BAB, ABC avec C différent de A et B; ou encore des polymères multiblocs ayant plus de trois séquences, par exemple du type (AB)_n, (ABA)_n, (BAB)_n, (ABC)_n, ABCD, avec A, B, C et D de nature chimique différente.

De préférence, le polymère selon l'invention comporte au moins 3 séquences successives, deux séquences successives étant différentes : par exemple de type ABA ou ABC.

Lesdits polymères peuvent être préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier. Parmi ces méthodes, on peut citer la polymérisation par voie anionique; la polymérisation radicalaire contrôlée, par exemple par les xanthanes, les dithiocarbamates ou les dithioesters; la polymérisation à l'aide de précurseurs de type nitroxydes; la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP); la polymérisation par transfert de groupe.

Par exemple, les copolymères-blocs selon l'invention peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire vivante ou pseudo-vivante dite encore contrôlée, décrite notamment dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1.

La polymérisation radicalaire contrôlée désigne des polymérisations pour lesquelles les réactions secondaires qui conduisent habituellement à la disparition des espèces propageantes (réaction de terminaison ou transfert) sont rendues très peu probables par rapport à la réaction de propagation grâce à un agent de contrôle des radicaux libres. L'imperfection de ce mode de polymérisation réside dans le fait que lorsque les concentrations en radicaux libres deviennent importantes par rapport à la concentration en monomère, les réactions secondaires redeviennent déterminantes et tendent à élargir la distribution des masses

Pour mémoire, nous rappelons que la polymérisation vivante ou pseudo-vivante est une polymérisation pour laquelle la croissance des chaînes polymériques ne cesse qu'avec la disparition du monomère. La masse moyenne en nombre (M_n) croît avec la conversion. De telles polymérisations conduisent à des copolymères dont la dispersité en masse est faible c'est-à-dire à des polymères d'indice de polydispersité en masse (I_p) généralement inférieur à 2.

La polymérisation anionique est un exemple typique de polymérisation vivante.

La polymérisation pseudo-vivante est, quant à elle, associée à la polymérisation radicalaire contrôlée. Parmi les principaux types de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut citer :

- la polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes. On peut notamment se référer aux demandes de brevet WO96/24620 et WO00/71501 qui

décrivent les outils de cette polymérisation et leur mise en œuvre, ainsi qu'aux articles publiés par Fischer (Chemical Reviews, 2001, 101, 3581), par Tordo et Gnanou (J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5929) et Hawker (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904);

- la polymérisation par transfert d'atome radicalaire, notamment décrite dans la demande W096/30421 et qui procède par l'insertion réversible sur un complexe organométallique dans une liaison de type carbone-halogène;

- la polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés de type xanthate, dithioesters, trithiocarbonates ou carbamates, telle que décrite dans les demandes FR2821620, W098/01478, W099/35177, W098/58974, W099/31144, W097/01478 et dans la publication de Rizzardo & al. (Macromolecules, 1998, 31, 5559).

Grâce à ces modes de polymérisation, les chaînes polymériques des copolymères croissent simultanément et donc incorporent à chaque instant les mêmes ratio de co-monomères. Toutes les chaînes possèdent donc les mêmes structures ou des structures proches, d'où une faible dispersité en composition. Ces chaînes possèdent également un indice de polydispersité en masse faible.

Ainsi, la polymérisation peut être effectuée selon la technique de transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization ou « ATRP », en anglais), ou par réaction avec un nitroxyde, ou bien encore selon la technique de "reversible addition-fragmentation chain transfer" (« RAFT ») ou enfin par

la technique de « ATRP » inverse, dite « reverse ATRP ».

La technique de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de dispersité des masses. D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire, en présence :

- d'un amorceur ayant au moins un atome d'halogène transférable ;

- d'un composé halogéné comprenant un métal de transition susceptible de participer à une étape de réduction avec l'amorceur et une chaîne polymérique "dormante", celui-ci sera dénommé « agent de transfert de chaîne » ; et

- d'un ligand pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

L'atome d'halogène est de préférence un atome de chlore ou de brome.

Ce procédé est en particulier décrit dans la demande WO 97/18247 et dans l'article de Matyjasewski et al. publié dans JACS, 117, page 5614 (1995).

La technique de polymérisation radicalaire par réaction avec un nitroxyde consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-O-NR_aR où R_a et R_b peuvent être, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant de 2 à 30 atomes de carbone ou formant l'un et l'autre, avec l'atome d'azote, un cycle ayant de 4 à 20 atomes de carbone, comme par exemple un cycle 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyle. Cette technique de polymérisation est notamment décrite dans les articles « Living free radical polymerization : a unique technique for preparation of controlled macromolecular architectures » CJ Hawker ; Chem. Res. 1997,30,373-82, et "Macromolecular engineering via living free radical polymerizations" publié dans Macromol. Chem. Phys. 1998, vol. 199, pages 923 - 935, ou bien encore dans la demande WO-A-99/03894.

La technique de polymérisation RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-S. On utilise pour cela des composés dithio comme les dithioesters (-C(S)S-), tels que les dithiobenzoates, les dithiocarbamates (-NC(S)S-) ou les dithiocarbonates (-OC(S)S-) (xanthates). Ces composés permettent de contrôler la

croissance de la chaîne d'une large gamme de monomères. Toutefois, les dithioesters inhibent la polymérisation des esters vinyliques, tandis que les dithiocarbamates sont très faiblement actifs vis-à-vis des méthacrylates, ce qui limite dans une certaine mesure l'application de ces composés. Cette technique est notamment décrite dans la demande WO-A-98/58974 de RHODIA et dans l'article "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complexe architecture by living radical polymerization : the RAFT process", publié dans *Macromolecules*, 1999, volume 32, pages 2 071-2 074. La demande WO-A-98/58974 déjà citée et la demande WO-A-99/31144 de CSIRO ont trait à l'utilisation de dithiocarbamates en tant que réactifs « RAFT »..

En faisant varier le rapport de la concentration en monomère sur la concentration en agent de transfert de chaîne, la masse moléculaire du polymère peut être modifiée.

La polymérisation se déroule en général en plusieurs étapes selon le schéma général suivant :

- a) dans une première étape, on effectue la polymérisation du premier monomère ou mélange de monomères pour former un macroamorceur ou précurseur ;
- b) les polymères peuvent être purifiés par précipitation puis séchés sous vide,
- c) dans une deuxième étape, on réalise la polymérisation de la seconde séquence constituée par un monomère ou un mélange de monomères, à l'extrémité du macroamorceur.

Les étapes b et c sont répétées autant de fois que nécessaire suivant le nombre de séquence, ce qui est le cas pour la réalisation des polymères diblocs de type AB, triblocs de type ABC ou multiblocs $(AB)_n$ ou $(ABC)_n$ avec A, B et C de natures chimiques différentes .

De manière usuelle, pour réaliser des polymères triblocs symétriques de type ABA ou BAB, on emploie généralement un amorceur difonctionnel.

Les agents de transfert de chaîne et solvants peuvent être identiques ou différents dans l'étape a) et l'étape b).

Les polymères blocs ou séquencés selon l'invention peuvent également être obtenus en utilisant la technique de polymérisation radicalaire classique en effectuant la coulée des monomères de façon séquencée. Dans ce cas, seul le contrôle de la nature des séquences est possible (pas de contrôle des masses).

Il s'agit de polymériser dans un premier temps un monomère M1 dans un réacteur de polymérisation ; de suivre, par cinétique par exemple, sa consommation dans le temps puis quand M1 est consommé à environ 95% alors d'introduire un nouveau monomère M2 dans le réacteur de polymérisation. On obtient ainsi facilement un polymère de structure bloc de type M1-M2.

Les copolymères selon l'invention peuvent être présents dans les compositions selon l'invention en une quantité de 0,1% à 60% en poids, de préférence

0,5% à 50% en poids, notamment 1% à 30% en poids, voire 2% à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Ils peuvent être présents dans la composition sous forme solubilisée, par exemple dans l'eau ou un solvant organique, ou bien sous forme de dispersion aqueuse ou organique. De préférence, ils se présentent sous forme de dispersion de particules de polymères dans l'eau, lesdites particules pouvant avoir une taille de 5 à 400 nm, notamment 10 à 250 nm, mesurée par diffusion de la lumière (avec un appareil de type Coulter Counter).

Une des caractéristiques des copolymères selon l'invention est qu'ils ne forment pas de gel viscoélastique, dans l'eau à 25°C, à une concentration de 5% en poids, notamment à une concentration de 10% en poids, voire de 20% en poids.

En particulier, les copolymères selon invention sont tels qu'une solution de ces copolymères, à 20% en poids dans l'eau, présente une viscosité à 25°C comprise entre 1 et 10 000 centipoises (ou mPa.s), en particulier de 2 à 5 000 mPa.s et notamment de 5 à 3 000 mPa.s.

La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, avec un module du type aiguille (spindle).

L'homme du métier sait choisir le couple 'vitesse/temps' et le mobile de type aiguille parmi les

aiguilles variant du numéro 00 à 07, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure des composés liquides peu visqueux. D'une manière préférée, on emploie un couple de 35% et une aiguille 02.

Le comportement rhéologique des copolymères selon l'invention peut également être illustré par la valeur de leurs modules élastique (G') et visqueux (G'').

Ainsi, une solution à 5% en poids de copolymère dans l'eau présente, de préférence, un module élastique inférieur au module visqueux ($G' < G''$) ; notamment le module élastique est compris entre 0,1 et 20 Pa, et le module visqueux est compris entre 0,1 et 20 Pa. Ces modules sont déterminés à 25°C, à 1 Hz, avec un rhéomètre à contrainte imposée (HAAKE RS 150) équipé d'un corps en titane sablé muni d'un dispositif anti-évaporation, un corps de mesure plan-cône de diamètre 6 cm et d'angle 2°. La vitesse de cisaillement ou fréquence de contrainte est de 1 Hz (s^{-1}).

Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques selon l'invention comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, notamment cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques telles que la peau du visage ou du corps, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 99% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10% à 80% en poids.

La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les

triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à

température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyl diméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90%, et mieux de 0,1 à 85% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, physiologiquement acceptables.

Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0,1 à 90%, de préférence de 0,5 à 85%, de préférence encore de 10 à 80% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 50 %.

On peut notamment citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyléther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle,

l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle; les éthers liquides à 25°C tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther; les alcanes liquides à 25°C tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane; les composés cycliques aromatiques liquides à 25°C tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à 25°C tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 25°C pouvant aller jusqu'à 120°C. En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent un point de fusion supérieur à 30°C et mieux supérieur à 45°C. Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la

cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50% en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30% en poids.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre, dans une phase particulière, des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

La composition peut également comprendre d'autres matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles ou les colorants liposolubles bien connus de l'homme du métier.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées,

minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0,01 à 25% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 3 à 10% en poids. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux ou organiques. On peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que celles d'argent ou d'aluminium. On peut encore citer les pigments D&C et les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de maquillage, qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium.

Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0,01 à 20% en poids, de préférence à un taux de l'ordre de 3 à 10% en poids. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre

naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Parmi les colorants, liposolubles ou hydrosolubles, qui peuvent être présents dans la composition, seul ou en mélange, à raison de 0,001 à 15% en poids, de préférence 0,01 à 5% en poids et notamment de 0,1 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, on peut citer le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle, le bleu de méthylène, le carmin de cochenille, les colorants halogéno-acides, azoïques, anthraquinoniques, le sulfate de cuivre ou de fer, le brun Soudan, le rouge Soudan et le rocou, ainsi que le jus de betterave et le carotène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01% à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,02% à 30% en poids. Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de

polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition peut comprendre en outre un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques. Parmi les polymères filmogènes susceptibles d'être utilisés dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges, en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

La composition selon l'invention peut également comprendre des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés 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.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une suspension, une dispersion notamment d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules; une solution huileuse éventuellement épaissie voire gélifiée; une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile, ou multiple; un gel ou une mousse; un gel huileux ou émulsionné; une dispersion de vésicules notamment lipidiques; une lotion biphasé ou multiphasé; un spray; une poudre libre, compacte ou coulée; une pâte anhydre. Cette composition peut avoir l'aspect d'une lotion, d'une crème, d'une pommade, d'une pâte souple, d'un onguent, d'un solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle, ou encore de solide compacté.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, voire d'un produit capillaire.

Elle trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine du maquillage de la peau, des semi-muqueuses, des muqueuses et/ou des phanères (ongles, cils, sourcils, poils et cheveux).

Elle peut ainsi se présenter sous la forme d'une composition de soin et/ou de maquillage, notamment un produit pour le teint tel qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières; un produit pour les lèvres tel qu'un rouge à lèvres ou un soin des lèvres; un produit anti-cernes; un blush, un mascara, un eye-liner; un produit de maquillage des sourcils, un crayon à lèvres ou à yeux; un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles ou un soin des ongles; un produit de maquillage du corps; un produit de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut être une composition de protection ou de soin de la peau du

visage, du cou, des mains ou du corps, notamment une composition anti-rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau, une composition hydratante ou traitante; une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel.

La composition selon l'invention peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

L'invention a également trait à une composition adhésive comprenant un copolymère conforme à l'invention. Dans ce cas, le copolymère est présent, avantageusement, en une teneur d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition adhésive peut comprendre des additifs tels que des résines tackifiantes, des plastifiants, tels que des huiles, auquel cas elle constituera une composition adhésive thermofusible sensible à la pression (connu sous l'abréviation HMPSA).

Les copolymères de l'invention contribuent à améliorer les propriétés mécaniques des compositions adhésives, notamment lorsque elles sont exposées à haute température (par exemple, bande du type post-it déposée sur une vitre en plein soleil).

Généralement, les huiles à utiliser comme plastifiants dans des compositions HMPSA sont des huiles de type trimellitate, comme la trioctyl trimellitate ou encore des huiles majoritairement naphéniques telles que le Catenex N956 de Shell. Il est déconseiller d'utiliser des huiles de type paraffinique (typiquement huile Primol 352, d'Exxon-Mobil), de type polybutène liquide (typiquement Napvis 10) car, dans certaines conditions, elles sont incompatibles avec le copolymère et exsudent du mélange.

Selon l'invention, les résines tackifiantes sont généralement des résines à base de collophanes telles que le Foral AX, d'ester de collophane telles que le Foral F85, les résines connues sous l'appellation pur monomer telles que le Krystallex F85, les polyterpènes telles que DERCOLYTE A 115 de DRT, les polyesters hydroxylés (typiquement Reagem 5110 de DRT), les terpène styrène (typiquement DERCOLYTE TS 105 de

DRT), les terpène pentaérythritol (typiquement DERTOLINE P2L), les résines à base de terpène phénol (typiquement Dertophene T105 de DRT).

La composition de l'invention peut être utilisée comme adhésif, pour constituer, par exemple, des bandes, des étiquettes et des rubans adhésifs, dans des domaines divers, tels que l'hygiène, le bois, la reliure, l'emballage.

L'invention a trait également à l'utilisation d'un copolymère tel que défini ci-dessus en tant qu'ingrédient d'une composition adhésive.

L'invention a trait enfin à des compositions thermoplastiques. Dans ce cas, le copolymère est présent, avantageusement, en une teneur d'au moins 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

Comme additifs, de telles compositions peuvent comprendre, en outre, un ou plusieurs polymères thermoplastiques, tels que le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène et le polychlorure de vinyle.

En utilisant les copolymères de la présente invention, il sera possible d'augmenter la dureté des polymères thermoplastiques présents dans la composition.

Enfin, l'invention a trait à l'utilisation d'un copolymère tel que défini précédemment en tant qu'ingrédient dans une composition thermoplastique.

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

Méthode de mesure de la Tg

Les températures de transition vitreuse des séquences peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$\frac{1}{Tg} = \sum_i \left(\frac{w_i}{T_{gi}} \right)$$

wi étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et Tgi étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les séquences sont des Tg théoriques.

Masses moléculaires

On détermine les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel ou GPC (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

L'indice de dispersé est calculé de la manière suivante : $I_p = M_w/M_n$

La GPC est réalisée avec des Colonnes STYRAGEL HR4 /7,8 x 300 mm, vendues par Waters WAT044225.

La détection est effectuée avec un réfractomètre WATERS 410.

L'éluant est le THF, à un débit de 1 ml/min.

Le volume injecté est de 50 microlitre, à 25°C.

Le 1^{er} bloc formé est caractérisé par GPC de manière à déterminer la masse de la 1^{ère} séquence.

Le copolymère bloc global est caractérisé par GPC de manière à déterminer la masse du copolymère total.

La masse moyenne en poids théorique d'une séquence est donnée par le rapport : (poids (g) de monomères constituant la séquence) / (poids (g) amorceur).

La proportion relative en moles des différents monomères au sein de la 1^{ère} séquence est déterminée par RMN :

$$\% \text{ monomère M1} = (\% \text{ nombre de moles de M1}) / (\text{nombre de moles total de monomères dans la séquence}).$$

La proportion relative des différents monomères entre la 1^{ère} séquence et la deuxième séquence est déterminée par RMN .

Procédé général de synthèse

Les polymères des exemples sont synthétisés par la méthode ATRP :

- en présence de cuivre (CuI) sous forme d'halogénure de cuivre comme par exemple le CuBr (de

pureté 99%) fourni par Aldrich ou le CuCl (de pureté 99%) fourni par ACROS,

- avec un amorceur du type RBr,

- et un ligand du type amine.

Comme ligand, on utilise le PMDETA ou N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine de Fluka.

Les monomères sont préalablement passés sur colonne d'alumine de façon à éliminer l'éventuel stabilisant.

La synthèse de dibloc a lieu en utilisant un amorceur monofonctionnel du type éthyl 2-bromoisobutyrate fourni par Aldrich à un degré de pureté 98%.

La synthèse de tribloc procède par polymérisation à partir de l'amorceur difonctionnel du type: 3-[(2-bromo-2-méthylpropanoyl)oxy]propyl 2-bromo-2-méthylpropanoate : $(\text{CH}_3)_2\text{BrC}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$.

La polymérisation procède en plusieurs étapes :

1^{ère} étape : formation du premier bloc par polymérisation du monomère (ou mélange de monomères) constituant le premier bloc selon le schéma général suivant :

Dans un ballon, on introduit les quantités et les natures de monomères adéquates. On fait buller sous agitation, un flux d'argon, pendant 5 minutes, puis on introduit le ligand toujours sous agitation et sous flux d'argon, le cuivre et pour terminer

l'amorceur. On réalise trois cycles de dégazage vide/argon.

Le mélange est agité, puis, lorsqu'il est homogène, il est placé dans un bain d'huile à une température de 90°C (température du bain). La polymérisation a lieu pendant une durée donnée à 90°C.

Le polymère est purifié par passage sur colonne d'alumine de façon à séparer le catalyseur à base de cuivre.

Le polymère est alors précipité dans un mélange eau/méthanol (20/80) à froid (carboglace).

On obtient ainsi le premier bloc qui joue le rôle de précurseur (ou macroamorceur) pour la polymérisation de la deuxième séquence : il s'agit d'un polymère « fonctionnel » comportant à son extrémité une fonction capable de réamorcer la polymérisation d'un deuxième monomère (ou mélange de monomères) constituant le deuxième bloc. On peut schématiser ce précurseur par : Polymère-Br

2^{ème} étape : formation du deuxième bloc par polymérisation du monomère (ou mélange de monomères) à l'extrémité du macroamorceur (polymère-Br) ou (Br-polymère-Br)

Au macroamorceur, on ajoute ensuite sous flux d'argon le ligand, le solvant et le cuivre, puis le monomère ou mélange de monomères. On refroidit le mélange à l'azote liquide. Une fois le mélange figé, on effectue trois cycles de dégazage vide-argon. On laisse le mélange revenir à l'état liquide puis on place le

réacteur dans un bain d'huile à une température de 90°C.

Le polymère est purifié par passage sur colonne d'alumine de façon à séparer le catalyseur à base de cuivre.

Le polymère final est alors précipité dans un mélange eau/méthanol (20/80) à froid (carboglance).

Exemple 1

Préparation d'un polymère dibloc poly(acrylate de butyle-co-acide acrylique)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide acrylique).

Ce polymère est préparé par hydrolyse d'un copolymère dibloc poly(acrylate de butyle-co-acrylate de tertiobutyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylate de tertiobutyle).

1/ Synthèse du poly(acrylate de butyle-co-acrylate de tertiobutyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylate de tertiobutyle):

1^{ère} étape : synthèse du macroamorceur poly(acrylate de butyle-co-acrylate de tertiobutyle)-Br

Selon le procédé général décrit plus haut, on polymérise le mélange de monomères suivants dans les proportions suivantes :

Réactifs	Monomère 1	Monomère 2	Ligand	Catalyseur	Amorceur
	Acrylate de butyle	Acrylate de tertio butyle	PMDETA : (N,N,N',N'',N''- Pentamethyldiethylenetriamine)	CuBr	Ethyl 2-bromoisobutyrate
Nombre de mole	1,56	0,251	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Masse (g)	200	32,2	0,416	0,344	0,468

Conversion théorique fixée en % : 33

Temps de réaction : 3h35min

Caractérisation :

- Mw théorique (g/mol) : 31 939
- Mn mesurée par GPC (g/mol) : 54 900
- Mw mesurée par GPC (g/mol) : 59 500
- Mp (masse moyenne au pic mesurée par GPC)
(g/mol) : 58 600
- Ip = 1,1

Poly (acrylate de butyle- co-acrylate tertiobutyle)-Br	acrylate / acrylate total (en poids) théorique	% (en mole) mesuré par RMN	% (en poids) déduit de la mesure par RMN
[Acrylate de butyle] / [acrylate butyle+acrylate t-butyle]	86.1	81.0	81.0
[Acrylate de tertio butyle] / [acrylate butyle+acrylate t-butyle]	13.9	19.0	19.0

2ème étape : polymérisation du mélange méthacrylate de
méthyle / acrylate de tertibutyle à l'extrémité du
macroamorceur: poly(acrylate de butyle-co-acrylate de
tertibutyle)-Br

On introduit le macroamorceur issu de la première étape dans un récipient équipé d'un barreau aimanté ovoïde et on le laisse évaporer 12 heures sous pression réduite pour enlever au maximum les éventuels monomères résiduels.

On effectue la GPC juste avant la synthèse du second bloc ; le macroamorceur et le bloc final sont mesurés dans les mêmes conditions.

Réactifs	Ligand	Macroamorceur	Catalyseur	Monomère 1	Monomère 2	Solvant
	PMDETA N,N,N',N'',N''- Pentaméthyl diethylene triamine	poly(acrylate de butyle-co-acrylate de tertiobutyle)-Br	CuBr	Méthacrylate de méthyle	Acrylate de tertiobutyle	Diphényl éther
Nombre de mole	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	0,296	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,572
Masse (g)	$4,79 \cdot 10^{-2}$	16,6	$2,74 \cdot 10^{-2}$	30	2,78	97,4

Taux de conversion théorique : 50%

Temps de réaction : 10 heures

Caractérisation du copolymère dibloc formé:

- Mw théorique (g/mol) : 118 117
- Mn mesurée par GPC (g/mol) : 97 985
- Mw mesurée par GPC (g/mol) : 114 579
- Mp (masse moyenne au pic mesurée par GPC)
(g/mol) : 115 080
- Ip = 1,17

poly(acrylate de butyle-co-acrylate de tertio-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylate de tertio-butyle)	% en poids	% en mole
Acrylate de butyle	40,0	35,2
Acrylate de tertio butyle	11,1	9,8
Méthacrylate de Méthyle	48,9	55,0

% par rapport à la totalité des monomères

2/ Synthèse du dibloc poly(acrylate de butyle-co-acide acrylique)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide acrylique)

L'hydrolyse est effectuée par l'acide trifluoroacétique sur le motif acrylate de tertio-butyle. Il est utilisé un excès de 6 fois en acide par rapport au motif tertio-butyle.

Quantité de polymère (g)	16,14
Quantité acrylate de tertio butyle (g)	1,792
Nombre de mole acrylate de tertio butyle	$1,398 \cdot 10^{-2}$
Nombre de mole acide trifluoro acétique	$8,389 \cdot 10^{-2}$
Quantité d'acide trifluoro acétique (g)	9,56
Quantité de dichlorométhane (g)	43,3

Caractérisation du copolymère dibloc hydrolysé :

poly(acrylate de butyle-co-acide acrylique)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide acrylique)	% en mole mesuré par RMN	% en poids mesuré par RMN
Acrylate de butyle	35.2	42.0
Acide acrylique	9.8	6.6
Méthacrylate de Méthyle	55.0	51.4

On obtient au final un copolymère dibloc ayant la répartition suivante :

- en % en moles :

poly(méthacrylate de méthyle 97.1%-co-acide acrylique 2.9%)-b-poly(acrylate de butyle 81.0%-co-acide acrylique 19.0%)

- en % en poids :

poly(méthacrylate de méthyle 97.9%-co-acide acrylique 2.1%)-b-poly(acrylate de butyle 88.4%-co-acide acrylique 11.6%)

3/ Mise en solution/dispersion aqueuse du polymère

La neutralisation des motifs acide est réalisée par ajout d'amino-2-méthyle-2-propanol (AMP).

Le polymère est solubilisé dans du THF, puis on ajoute sous forte agitation à l'aide d'un agitateur type Ultra Turax, l'AMP et l'eau.

On obtient un lait blanc avec des reflets bleutés, peu visqueux.

Taille de particule au Coulter : 390 nm

Extrait sec de la solution : 18,1% en poids

Exemple 2

Préparation d'un tribloc poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b- poly(acrylate de butyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique).

Ce polymère est préparé par hydrolyse d'un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de tertiobutyle)-b-poly(acrylate de butyle-co méthacrylate de tertiobutyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de tertiobutyle)

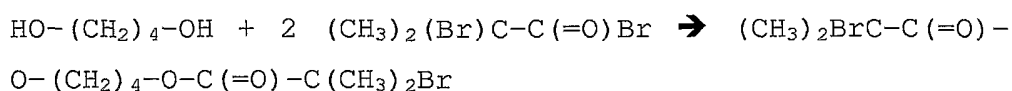
1/ Synthèse du poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de tertiobutyle)-b- poly(acrylate de butyle-co-méthacrylate de tertiobutyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de tertiobutyle)

1^{ère} étape : Synthèse du macroamorceur difonctionnel Br-poly(acrylate de butyle-co-méthacrylate de tertiobutyle)-Br

Ce macroamorceur est synthétisé par polymérisation du mélange de monomères en utilisant un amorceur difonctionnel : $(\text{CH}_3)_2\text{BrC}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$

Préparation de l'amorceur de polymérisation difonctionnel

On prépare un amorceur difonctionnel selon le schéma réactionnel suivant :



On mélange 18 g (0,2 mole) de 1,4-butanediol avec 100 g de tétrahydrofurane et on laisse le mélange s'équilibrer pendant 10 minutes à température ambiante. On ajoute ensuite lentement, sur une durée de 30 minutes, 40,4 g (0,4 moles) de triéthylamine de manière à ce que la température de la solution n'augmente pas brusquement. On ajoute ensuite très lentement, sur une durée de 3 heures et en refroidissant à 5°C, 92 g (0,4 mole) de bromure de 2-bromoisobutyryle. Lors de cette addition, on observe un jaunissement progressif de la solution réactionnelle. On maintient l'agitation pendant la nuit à 25°C, puis on laisse la température remonter progressivement jusqu'à la température ambiante.

On concentre la solution réactionnelle par évaporation du THF et on précipite le résidu dans de l'eau. On extrait ensuite 3 fois la phase aqueuse avec de l'éther éthylique, puis on sèche la phase étherée sur du sulfate de magnésium.

Après évaporation de l'éther, on obtient ainsi 63 g de bis(1,4-bromoisobutyrate de n-butyle), ce qui correspond à un rendement de 80 %.

Selon le procédé général décrit plus haut, on polymérise le mélange de monomères suivants dans les proportions suivantes :

Réactifs	Monomère 1	Monomère 2	Ligand	Catalyseur	Amorceur
	Acrylate de butyle	Méthacrylate de tertio butyle	PMDETA : (N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylene triamine)	CuBr	Amorceur de polymérisation difonctionnel ci-dessus
Nombre de mole	2,34	0,268	$3,69 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$
Masse en g	300	38,1	0,64	0,53	0,716

Conversion de la polymérisation : 40% en poids

Temps de réaction : 9h15

Caractérisation :

- Mw théorique (g/mol) : 73 259
- Mn mesurée par GPC (g/mol) : 68 400
- Mw mesurée par GPC (g/mol) : 77 294
- Mp (masse moyenne au pic mesurée par GPC) (g/mol) : 75 292
- $I_p = 1,13$

Br-poly(acrylate de butyle-co-méthacrylate de tertio-butyle)-Br	% acrylate / % acrylate total théorique en poids	% en mole mesuré par RMN	% en poids déduite de la mesure par RMN
Acrylate de butyle	88.7	80.2	78.5
Méthacrylate de tertio butyle	11.3	19.8	21.5

2^{ème} étape : polymérisation du mélange méthacrylate de méthyle--méthacrylate de tertio-butyle à l'extrémité du précurseur difonctionnel Br-poly(acrylate de butyle-co-méthacrylate de tertio-butyle)-Br

Le précurseur est introduit dans un récipient équipé d'un barreau aimanté ovoïde et on le laisse évaporer 12 heures sous pression réduite pour enlever au maximum les éventuels monomères résiduels.

actifs	Ligand	Précurseur	Catalyseur	Monomère 1	Monomère 2	Solvant
	PMDETA	Br-poly(acrylate de butyle-co-méthacrylate de tertio-butyle)-Br	CuCl	Méthacrylate de méthyle	Méthacrylate de tertio-butyle	Diphényl'éther
mbre mole	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^{-2}$	0,191
sse g	$2,23 \cdot 10^{-4}$	8,60	$2,23 \cdot 10^{-4}$	8,26	5.51	32.5

Conversion de la polymérisation : 30% en poids

Temps de réaction : 70 min

Caractérisation du copolymère tribloc :

- Mw théorique (g/mol) : 114 222
- Mn mesurée par GPC (g/mol) : 103 727
- Mw mesurée par GPC (g/mol) : 133 295
- Mp (masse moyenne au pic mesurée par GPC) (g/mol) : 114 983
- Ip = 1,29

poly(méthacrylate méthyle-co-méthacrylate tertio-butyle)-b-poly(acrylate butyle-co-méthacrylate tertio-butyle)-b-poly(méthacrylate méthyle-co-méthacrylate tertio-butyle)	% en mole mesuré par RMN	% en poids déduite de mesure RMN
Acrylate de butyle	47.3	48.7
méthacrylate de tertio-butyle	25.5	21.9
Méthacrylate de Méthyle	27.2	29.2

2/ Obtention du poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de butyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique).

Pour ce faire, on hydrolyse le poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de tertio-butyle)-b-poly(acrylate de butyle-co-méthacrylate

de tertiobutyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de tertiobutyle) précédemment préparé.

L'hydrolyse est effectuée par l'acide trifluoroacétique sur le motif acrylate de tertiobutyle. Il est utilisé un excès de 5 fois en acide par rapport au motif tertiobutyle. Le polymère est dissous à 30% dans le dichlorométhane. La réaction a lieu à température ambiante durant 16 heures.

Quantité de polymère en g	14
Quantité méthacrylate de tertio butyle en g dans le polymère	4,09
Nombre de mole de méthacrylate de tertiobutyle	$2,87 \cdot 10^{-2}$
Nombre de mole d'acide trifluoroacétique	0,144
Acide trifluoro acétique en g	16.4
Solvant : dichlorométhane en g	32.7

Caractérisation du copolymère tribloc hydrolysé :

poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de butyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)	% en mole mesuré par RMN	% en poids déduite de la mesure par RMN
Acrylate de butyle	47.3	55.2
Acide Méthacrylique	25.5	20
Méthacrylate de Méthyle	27.2	24.8

On obtient au final un polymère tribloc ayant la répartition suivante (% en poids dans le tribloc) :

poly(méthacrylate de méthyle 34.9-co-acide méthacrylique 15.1)15%-b- poly(acrylate de butyle 86-co-acide méthacrylique 14)70%-b-poly(méthacrylate de méthyle 34.9-co-acide méthacrylique 15.1)15%

3/ Mise en solution/dispersion aqueuse du polymère

La neutralisation des motifs acide est réalisée par ajout d'AMP dans l'eau. Le polymère ainsi obtenu est soluble dans l'eau.

Extrait sec de la solution : 5,1% en poids

pH = 8,5

Viscosité dans l'eau: 47,6 mPa.s (mesurée avec une aiguille no 02 avec un couple de 38,1%), à 25°C et à une concentration de 20% en poids.

Exemple 3

On dissout le polymère de l'exemple 1 dans l'eau, à raison de 15 g de polymère dans 100 ml d'eau (solution à 15% en poids).

On obtient une composition capillaire qui peut être conditionnée dans un flacon-pompe en vue d'être appliquée sur les cheveux; cette composition apporte du coiffant à la chevelure.

Exemple 4

On dissout le polymère de l'exemple 2 dans l'eau, à raison de 15 g de polymère dans 100 ml d'eau (solution à 15% en poids).

On obtient une composition capillaire qui peut être conditionnée dans un flacon-pompe en vue d'être appliquée sur les cheveux; cette composition apporte du coiffant à la chevelure.

Exemple 5

On dissout le polymère de l'exemple 1 dans l'acétate d'éthyle, à raison de 25 g de polymère dans 100 ml d'acétate d'éthyle (solution à 25% en poids).

Après addition des matières colorantes adéquates, on obtient un vernis à ongles qui peut être appliqué sur l'ongle.

REVENDICATIONS

1. Copolymère séquencé, éthylénique, linéaire, comportant au moins une première séquence, et au moins une deuxième séquence,

chaque séquence comprenant au moins un motif hydrophile ionique, qui peut être différent d'une séquence à l'autre, ledit motif hydrophile ionique étant présent dans chaque séquence à raison de 2 à 100 % en poids par rapport au poids de ladite séquence.

2. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel le ou les monomères hydrophiles ioniques sont présents dans chaque séquence à raison de 3 à 70% en poids, notamment de 5 à 50% en poids, voire de 8 à 30% en poids, par rapport au poids de la séquence.

3. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, comportant deux séquences (dibloc) ou trois séquences (tribloc), chacune des séquences comprenant au moins un monomère hydrophile ionique, présent à raison d'au moins 2% en poids par rapport au poids de la séquence.

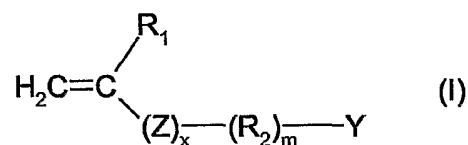
4. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le ou les monomère(s) hydrophile(s) ionique(s) sont choisis parmi les monomères hydrophiles anioniques, cationiques et amphotères, et leurs mélanges.

5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel chacune des

séquences comprend au moins un monomère hydrophile anionique et/ou au moins un monomère hydrophile cationique.

6. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une séquence comprend à la fois au moins un monomère hydrophile cationique et au moins un monomère hydrophile anionique.

7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un monomère hydrophile anionique de formule (I) :



dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, de type $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, avec p étant un entier compris entre 1 et 12, inclus; notamment méthyle, éthyle, propyle, butyle.

- Z est un groupement divalent choisi parmi $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{CONCH}_3-$, $-\text{OCO}-$ ou $-\text{O}-$; de préférence $-\text{COO}-$ et $-\text{CONH}-$.

- x est 0 ou 1, de préférence 1.

- R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de

carbone, pouvant comprendre 1 à 30 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;

- Y est un groupement choisi parmi -COOH, -SO₃H, -OSO₃H, -PO(OH)₂ et -OPO(OH)₂ ;

-m est égal à 0 ou 1.

8. Copolymère selon la revendication 7, dans lequel R2 est :

- un radical alkylène tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;

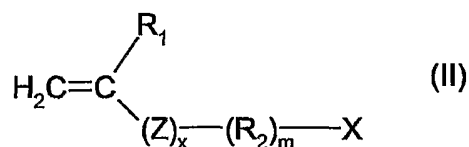
- un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P; ou bien un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;

- un radical de formule -CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH=CH- avec R' et R'' représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, notamment méthyle ou éthyle.

9. Copolymère selon l'une des revendications 7 à 8, dans lequel le monomère hydrophile anionique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide

maléique, l'acide diacrylique, l'acide diméthylfumarique, l'acide citraconique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropanesulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide acrylamidoglycolique de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHCH}(\text{OH})\text{COOH}$, l'acide vinylphosphonique; le (méth)acrylate de 2-carboxyéthyle, le méthacrylate ou l'acrylate de sulfopropyle ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$), le méthacrylate ou l'acrylate de sulfoéthyle et la vinylméthylsulfone, le 2-(méthacryloyloxy)éthylphosphate de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$; le maléate de diallyle de formule $\text{C}_3\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_5$; les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique tels que l'anhydride maléique, ainsi que leurs sels; et leurs mélanges.

10. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un monomère hydrophile cationique de formule (II) :



dans laquelle

- R_1 , Z , x , R_2 et m ont les mêmes significations que dans l'une des revendications 7 à 8;

- X est (a) un groupe de formule $-N-R_6R_7$ avec R_6 et R_7 représentant, indépendamment l'un de l'autre,

(i) un atome d'hydrogène,

(ii) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 10 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P; notamment un groupement méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle, isobutyle, lauryle, stéaryle;

(iii) un groupement oxyde d'alkylène de formule $-(R_8O)_yR_9$ avec R_8 représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C2-C4, R_9 est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C1-C30 et y est compris entre 1 et 250 inclus ;

(iv) R_6 et R_7 peuvent former avec l'atome d'azote un cycle saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle pouvant en outre être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N ;

ou bien X représente (b) un groupement $-R'_6-N-R'_7-$ dans lequel R'_6 et R'_7 forment avec l'atome d'azote un cycle, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5 ou 6 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes

choisi parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6 ou 7 atomes, et notamment 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N.

11. Copolymère selon la revendication 10, dans lequel le monomère hydrophile cationique est choisi parmi, seuls ou en mélange :

- la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, l'allylamine et l'allylpyridine;

- les (méth)acrylates d'alkylamines, tels que les (méth)acrylates de [N,N-di(C1-C4)alkylamino](C1-C6)alkyle ou les (méth)acrylates de [N-(C1-C4)alkylamino](C1-C6)alkyle et notamment le (méth)acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-aminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-(N-tertbutylamino)éthyle;

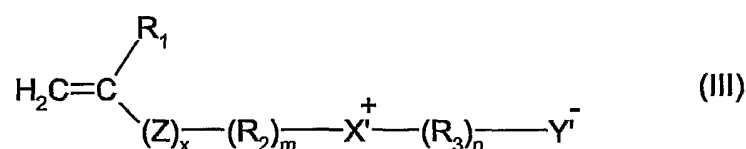
- les (méth)acrylamides d'alkylamines, tels que les (méth)acrylamides de [N,N-di(C1-C4)alkylamino](C1-C6)alkyle ou les (méth)acrylamides de [N-(C1-C4)alkyle amino](C1-C6)alkyle, et notamment le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminopropyle, le (méth)acrylamide de N,N-diméthylaminoéthyle; le (méth)acrylamide de 3-aminopropyle;

- la vinylamine, la vinylimidazole, le 2-(diéthylamino)éthylstyrène;

- la N-vinylimidazole, la N-vinyl-2-méthylimidazole, la N-vinylcarbazole;

ainsi que leurs sels et/ou leurs formes quaternisées.

12. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un monomère amphotère de formule (III) :



dans laquelle :

- R₁, Z, x, R₂ et m ont les mêmes significations que dans la formule (I) ci-dessus;

- X⁺ est un groupe divalent de formule -N⁺R'₆R'₇ avec R'₆ et R'₇ représentant, indépendamment l'un de l'autre,

(i) un atome d'hydrogène,

(ii) un groupement alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle ou isobutyle;

(iii) un groupement oxyde d'alkylène de formule -(R₈)_yR₉ avec R₈ représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C₂-C₄, R₉ est l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀ et y est compris entre 1 et 250 inclus ;

(iv) R'6 et R'7 peuvent former avec l'atome d'azote un cycle (NR'6R'7 ou R'6NR'7) saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, S et N.

- Y'⁻ est un groupement choisi parmi -COO⁻, -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -PO₃²⁻ et -PO₄²⁻.

- R3 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P.

- n est 0 ou 1.

13. Copolymère selon la revendication 12, dans lequel le radical R3 est :

- un radical alkylène tel que méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;

- un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou bien un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un

radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P.

14. Copolymère selon l'une des revendications 12 à 13, dans lequel le monomère hydrophile amphotère est choisi parmi, seul ou en mélange, la N,N-diméthyl-N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaine, la N,N-diméthyl-N-(3-méthacrylamidopropyl)-N-(3-sulfopropyl) ammonium bétaine et la 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium bétaine.

15. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le copolymère comprend de 4 à 100% en poids, notamment de 8 à 80% en poids, voire de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du copolymère, de motifs hydrophiles ioniques.

16. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre un ou plusieurs monomères additionnels choisis parmi les monomères hydrophiles non ioniques, les monomères hydrophobes et leurs mélanges.

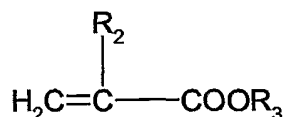
17. Copolymère selon la revendication 16, dans lequel le ou les monomères hydrophiles non ioniques sont présents à raison de 0 à 98% en poids, par rapport au poids de la séquence, notamment de 2 à 95% en poids, et encore mieux de 3 à 92% en poids, dans au moins une séquence, voire dans chaque séquence.

18. Copolymère selon l'une des revendications 16 à 17, dans lequel le ou les monomères hydrophobes sont présents à raison de 0 à 98% en poids, par rapport au poids de la séquence, notamment de 2 à 95% en poids, et encore mieux de 3 à 92% en poids, dans au moins une séquence, voire dans chaque séquence.

19. Copolymère selon l'une des revendications 16 à 18, dans lequel le monomère additionnel est choisi parmi, seuls ou en mélange, :

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle R₂ est l'hydrogène ou méthyle (CH₃) et R₃ représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome

d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,

- un groupe aralkyle en C₄-C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

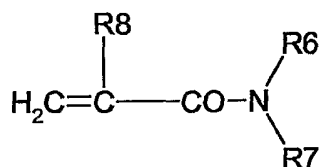
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,

- un groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple $-(OC_2H_4)_m-OH$, $-(OC_2H_4)_m-O$ -méthyle ou $-(OC_2H_4)_m-O$ -béhényle; un groupe $-(OC_3H_6)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple $-(OC_3H_6)_m-OH$; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes $(OC_2H_4)_m$ et $(OC_3H_6)_m$.

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R_8 désigne H ou méthyle;

et R_7 et R_6 identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi $-OH$, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-Si(R_4R_5R_6)$ et $-Si(R_4R_5)O$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,

- un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C_1 - C_4), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C_1 -4, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si ($R_4R_5R_6$) et -Si (R_4R_5)O, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle;

- un groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple $-(OC_2H_4)_m-OH$, $-(OC_2H_4)_m$ -méthyle ou $-(OC_2H_4)_m$ -béhényle; un groupe $-(OC_3H_6)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple $-(OC_3H_6)_m-OH$; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes $(OC_2H_4)_m$ et $(OC_3H_6)_m$.

-(iv) les composés vinyliques de formule :
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}_9$,

dans laquelle R_9 est un groupe hydroxyle; un halogène (Cl ou F); un groupe NH_2 ; un groupe $-\text{OR}_{10}$ où R_{10} représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); un groupe acétamide (NHCOCH_3); un groupe OCOR_{11} où R_{11} représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle), cycloalkyle en C_3 - C_{12} , aryle en C_3 - C_{20} ou arallyle en C_4 - C_{30} ; ou encore R_9 est choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi $-\text{OH}$, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6)$ et $-\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5)\text{O}$, dans lesquels R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} tel que isobornyle, cyclohexane,

- un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que phényle,

- un groupe arylealkyle ou alkylaryle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényléthyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis

parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non, tels que la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame;

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes -Si (R₄R₅R₆) et -Si (R₄R₅)O, dans lesquels R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

-(v) les composés allyliques de formule :

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$ ou $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$ dans lesquelles R₉ a la même signification que ci-dessus.

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés.

20. Copolymère selon l'une des revendications 16 à 19, dans lequel le monomère additionnel est choisi parmi, seul ou en mélange, :

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle comprend 2 à 4 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ($T_g = 15^\circ\text{C}$), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (55°C), le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle, le (méth)acrylamide de N-(2-hydroxypropyle);

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'alkoxy(C_{1-4}) alkyle(C_{1-4}) tels que les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de méthoxyéthyle, de 2-éthoxyéthyle, de méthoxypropyle et de di-(2-éthoxyéthyle);

- le (méth)acrylamide et le N,N-diméthylacrylamide;

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides à groupe $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_m-\text{OR}'$, avec $m = 5$ à 300 et $R' = \text{H}$ ou alkyle de C_1 à C_4 , par exemple les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de polyéthylèneglycol (à terminaison méthoxy ou hydroxy);

- les vinyllactames telles que la vinylpyrrolidone et la vinylcaprolactame;

- les vinyléthers tels que le vinylméthyléther ($T_g = -34^\circ\text{C}$) et le vinyléthyléther;

- la vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame;

- les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose et le (méth)acrylate d'éthyleglucoside.

21. Copolymère selon l'une des revendications 16 à 19, dans lequel le monomère additionnel est choisi parmi, seul ou en mélange, :

- l'acrylate de t-butylbenzyle, l'acrylate de t-butylcyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle (94°C), l'acrylate de furfuryle, l'acrylate de n-hexyle (45°C), l'acrylate de t-butyle (50°C), l'acrylate de cyclohexyle (19°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (15°C), l'acrylate de méthyle (10°C), l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate d'isobutyle (-24°C), l'acrylate de méthoxyéthyle (-33°C), l'acrylate de n-butyle (-54°C), l'acrylate d'éthylhexyle (-50°C), l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle;

- le méthacrylate de t-butylbenzyle, le méthacrylate de t-butylcyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle (111°C), le méthacrylate de méthyle (100°C), le méthacrylate de cyclohexyle (83°C), le méthacrylate d'éthyle (65°C), le méthacrylate de benzyle (54°C), le méthacrylate d'isobutyle (53°C), le méthacrylate de butyle (20°C), le méthacrylate de n-hexyle (-5°C), le méthacrylate d'éthylhexyle, le méthacrylate d'octyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isodécyle;

- le styrène (100°C), le vinylcyclohexane, l'acétate de vinyle (23°C), le vinylméthyléther (-

34°C), le néononanoate de vinyle, le néododécanoate de vinyle;

- la N-butylacrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, la N,N-dibutylacrylamide, la N-t-butylacrylamide, le N-octylacrylamide.

22. Copolymère selon l'une des revendications 16 à 21, comprenant au moins une séquence comprenant des monomères choisis parmi le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthylhexyle; le méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylate avec un nombre m de motifs ethlèneglycol de 8,12, 90, 180, 200; le méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylamide avec m= 8,12, 90, 180 ou 200; le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) OH avec m= 8,12, 90, 180 ou 200; le (méth)acrylamide de poly(éthylène glycol) OH avec m= 8,12, 90, 180 ou 200; la vinylpyrrolidone et vinylcaprolactame; le vinylméthyléther et le vinyléthyléther;

23. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant deux séquences (diblocs), tels que :

- le poly(acide acrylique-co-acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide acrylique), et

- le poly(acide méthacrylique-co-acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique).

24. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, comprenant trois séquences (triblocs), tels que :

- le poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique),

- le poly(méthacrylate de méthyle co acide (méth)acrylique)-b-poly(acide méthacrylique co acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide méthacrylique),

- le poly(acrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acrylate de méthyle co acide acrylique),

- le poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle);

- le (polyacide acrylique)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-(poly acide acrylique);

- le (polyacide méthacrylique)-b-poly(acide méthacrylique co acrylate de butyle)-b-(poly acide méthacrylique);

- le poly(acide acrylique co acrylate de cyclohexyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de

butyle)-b- poly(acide acrylique co acrylate de cyclohexyle;

- le poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de cyclohexyle-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle);

- le poly(acide acrylique co méthacrylate de cyclohexyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique co méthacrylate de cyclohexyle;

- le poly(acide acrylique co acrylate d'isobornyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate de butyle)-b-poly(acide acrylique co acrylate d'isobornyle);

- le poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co méthoxypoly(éthylèneglycol)mono méthacrylate avec m=12)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique);

- le poly(acide acrylique co méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylate avec m=12)-b-poly(méthacrylate de méthyle co acide acrylique)-b-poly(acide acrylique co méthoxy poly(éthylène glycol)mono méthacrylate avec m= 12).

25. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une des séquences du copolymère présente une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 20°C.

26. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une des séquences du copolymère présente une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 20°C.

27. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, présentant en solution à 20% en poids dans l'eau, une viscosité à 25°C comprise entre 1 et 10 000 centipoises (ou mPa.s), en particulier de 2 à 5 000 mPa.s et notamment de 5 à 3 000 mPa.s.

28. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il est soluble ou dispersible dans l'eau, à 25°C, à raison de 5% en poids.

29. Composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, notamment cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, au moins un copolymère selon l'une des revendications 1 à 28.

30. Composition selon la revendication 29, dans laquelle le ou les copolymères sont présents en une quantité de 0,1% à 60% en poids, de préférence 0,5% à 50% en poids, notamment 1% à 30% en poids, voire 2% à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

31. Composition selon l'une des revendications 29 à 30, dans laquelle le copolymère est présent dans la composition sous forme solubilisée, par exemple dans l'eau ou un solvant organique, ou bien sous forme de dispersion aqueuse ou organique.

32. Composition selon l'une des revendications 29 à 31, comprenant au moins un constituant choisi parmi l'eau, les solvants organiques hydrophiles; une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges ; un ou plusieurs solvants organiques, physiologiquement acceptables ; une phase particulière qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges ; les colorants hydrosolubles ou liposolubles ; les polymères filmogènes ; les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges.

33. Composition selon l'une des revendications 29 à 32, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, voire d'un produit

capillaire.

34. Composition selon l'une des revendications 29 à 33, se présentant sous la forme d'un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux, tel que des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray.

35. Composition adhésive comprenant un copolymère tel que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 28.

36. Composition adhésive selon la revendication 35, dans laquelle le copolymère est présent en une teneur d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

37. Composition adhésive selon la revendication 35, comprenant, en outre, un additif choisi parmi les résines tackifiantes, les plastifiants.

38. Composition selon la revendication 37, dans laquelle le plastifiant est choisi parmi les huiles de type trimellitate, les huiles majoritairement naphténiques.

39. Composition selon la revendication 37, dans laquelle la résine tackifiante est choisi parmi

les résines à base de collophane(s), d'ester de collophane, de polyterpène, de polyester hydroxylé, de terpène styrène, de terpène pentaérythritol ou de terpène phénol.

40. Bandes, étiquettes et rubans adhésifs comprenant une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 35 à 39.

41. Utilisation d'un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 28 en tant qu'ingrédient d'une composition adhésive.

42. Composition thermoplastique comprenant un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 28.

43. Composition thermoplastique selon la revendication 42, comprenant, en outre, un ou plusieurs polymères thermoplastiques.

44. Composition thermoplastique selon la revendication 43, dans laquelle le polymère thermoplastique est choisi parmi le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène et le polychlorure de vinyle.

45. Utilisation d'un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 28 en tant qu'ingrédient d'une composition thermoplastique.

46. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 29 à 34.