

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 276**

51 Int. Cl.:

C08G 81/02 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

A61K 8/90 (2006.01)

A61K 8/91 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2001** **E 01949591 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012** **EP 1307501**

54 Título: **Polímero que comprende unas unidades hidrosolubles y unas unidades con LCST, y composición acuosa que las contiene**

30 Prioridad:

21.07.2000 FR 0009614

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.03.2013

73 Titular/es:

**L'OREAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

L'ALLORET, FLORENCE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 397 276 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero que comprende unas unidades hidrosolubles y unas unidades con LCST, y composición acuosa que las contiene.

5 La presente invención se refiere a una nueva familia de polímeros y sus sales, susceptibles de ser empleados en unas composiciones cosméticas o farmacéuticas, en particular para modificar las propiedades reológicas.

10 Los agentes espesantes habitualmente empleados en los campos cosméticos o farmacéuticos, para controlar la reología de las composiciones particularmente acuosas, ven generalmente disminuir su viscosidad cuando la temperatura del medio aumenta. Este comportamiento puede sin embargo presentar ciertos inconvenientes, tales como la modificación de la reología de la composición en función de los cambios de temperatura (composiciones que se fluidizan en verano y son más viscosas en invierno).

15 Se conocen del estado de la técnica unos polímeros particulares cuya solubilidad en agua está modificada más allá de una cierta temperatura. Se trata de los polímeros que presentan una temperatura de desmezcla por calentamiento (o punto de enturbiamiento) que definen así su zona de solubilidad en agua. La temperatura de desmezcla mínima obtenida en función de la concentración en polímero se denomina "LCST" (Lower Critical Solution Temperature).

Algunos de estos polímeros están particularmente descritos en los artículos de Taylor *et al.*, Journal of Polymer Science, parte A: Polymer Chemistry, 1975, 13, 2551; de Bailey *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, 1959, 1,56; y de Heskins *et al.*, Journal of Macromolecular Science, Chemistry A2, 1968,1441.

20 Según las enseñanzas de las solicitudes de patente EP-A-0583814 y EP-A-0629649, algunos polímeros que tienen una temperatura crítica de tipo LCST son utilizados como aditivos viscosificantes termorreversibles en la fabricación de fluidos o de lubricantes utilizados en numerosos sectores industriales.

Se conocen asimismo por el documento WO 98/31643 unos polímeros en peine que comprenden unas unidades oxialquilénadas, y susceptibles de ser empleados en emulsión en presencia de agente anti-espuma, en unas composiciones de cemento.

25 Se conocen también por la publicación Hourdet *et al.* "Synthesis of thermoassociative copolymers" Polymer, vol. 38, n°10, PP2535-2547, unos polímeros con LCST que comprenden unas unidades oxialquilénadas.

30 Por otra parte, se conoce, en particular por la solicitud WO 95/24430, emplear tales polímeros sensibles a la temperatura y al pH, en los campos cosméticos o farmacéuticos. Los polímeros descritos en esta solicitud pueden ser de cualquier naturaleza química; en particular pueden presentarse en forma de copolímeros injertados que comprenden un esqueleto sensible al pH con unos injertos sensibles a la temperatura; o a la inversa en forma de un esqueleto sensible a la temperatura que lleva unos injertos sensibles al pH; o también en forma de copolímeros bloques formados de unidades sensibles al pH y de unidades sensibles a la temperatura.

35 Los injertos o bloques sensibles a la temperatura poseen por lo tanto una temperatura de tipo LCST tal como se ha definido anteriormente. Estos bloques o injertos pueden ser preparados mediante polimerización de monómeros vinílicos o mediante polimerización de monómeros éteres cíclicos. En particular, estos injertos o bloques pueden presentarse en forma de poli(N-alquilo sustituido)-acrilamidas o de copolímeros bloques de óxido de etileno o de óxido de propileno.

40 Sin embargo, las propiedades de gelificación por calentamiento de estos polímeros conducen a unos geles opacos, así como se precisa en la descripción de esta solicitud de patente. Ahora bien, esta opacificación de las disoluciones acuosas puede ser un inconveniente insalvable para unas aplicaciones en el campo cosmético.

Sucede lo mismo con respecto a la solicitud WO 97/00275, que describe en numerosas aplicaciones cosméticas la utilización de polímeros que tienen unas unidades termosensibles, que se presentan únicamente en forma de copolímeros bloques de óxido de etileno o de óxido de propileno. Por otra parte, en esta solicitud, no es fácil controlar la estructura y la naturaleza química de los polímeros sintetizados.

45 La presente invención tiene como objetivo paliar los inconvenientes de la técnica anterior y proponer una nueva familia de polímeros que permita controlar la reología de las composiciones acuosas en función de la temperatura, conservando al mismo tiempo las composiciones una cierta transparencia.

50 Por otra parte, la estructura química de esta nueva familia de polímeros permite por un lado prepararlos para la solicitud, sea cual sea la naturaleza del polímero esqueleto y/o de los injertos, y/o de su cantidad respectiva y/o de la estructura buscada (por ejemplo lineal o ramificada); esto permite en particular adaptar las propiedades buscadas en función de las aplicaciones consideradas.

El objeto de la presente invención es una composición acuosa según la reivindicación 1.

Las sales de los polímeros según la invención pueden ser de cualquier naturaleza, orgánicas o minerales, por ejemplo unas sales de sodio, de magnesio, de amonio, de trietanolamina.

Se obtienen así unos polímeros hidrosolubles, en particular que tienen una solubilidad en agua, a 20°C, de por lo menos 10 g/l, preferiblemente de por lo menos 20 g/l.

- 5 Estos polímeros hidrosolubles permiten controlar la reología de composiciones acuosas en función de la temperatura, conservando al mismo tiempo la transparencia de dichas composiciones.

Por otra parte, es posible ajustar a voluntad el intervalo de temperatura pertinente para la aplicación cosmética considerada, seleccionando de manera adecuada la naturaleza química de las unidades hidrosolubles, de las unidades con LCST, así como de sus cantidades respectivas.

- 10 Los polímeros según la presente invención pueden ser unos polímeros secuenciados (o bloques), o unos polímeros injertados, que comprenden por un lado unas unidades hidrosolubles y, por otro lado, unas unidades que tienen una temperatura de tipo LCST tales como se definen a continuación.

Los polímeros empleados en el ámbito de la invención pueden ser por lo tanto unos polímeros secuenciados, que comprenden por ejemplo unas secuencias hidrosolubles alternadas con unas secuencias con LCST.

- 15 Estos polímeros pueden también presentarse en forma de polímeros injertados cuyo esqueleto está formado de unidades hidrosolubles, portador de injertos con LCST. Esta estructura puede ser parcialmente reticulada.

Por unidades hidrosolubles, se entienden unas unidades solubles en agua, a 20°C, a razón de al menos 10 g/l, preferiblemente de al menos 20 g/l.

- 20 Sin embargo, se pueden utilizar asimismo como unidades hidrosolubles, unas unidades que no poseen obligatoriamente la solubilidad mencionada anteriormente, pero que en disolución al 1% en peso en agua a 20°C permiten la obtención de una disolución macroscópicamente homogénea y transparente, es decir que tienen un valor de transmisión máxima de la luz, sea cual sea la longitud de onda comprendida entre 400 a 800 nm, a través de una muestra de 1 cm de grosor, de al menos el 80%, preferiblemente de al menos el 85%.

- 25 Las unidades hidrosolubles pueden presentarse en forma de bloques en un polímero-bloque, o constituir el esqueleto de un polímero injertado.

Estas unidades hidrosolubles no presentan ninguna temperatura de desmezcla por calentamiento de tipo LCST.

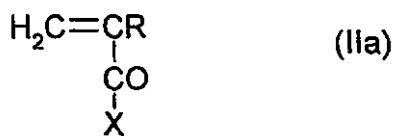
Estas unidades hidrosolubles pueden ser obtenidas mediante polimerización radicalaria de monómeros vinílicos o mediante policondensación, o pueden estar constituidas también por unos polímeros naturales o naturales modificados existentes.

- 30 En cualquier caso, las unidades hidrosolubles empleadas tienen al menos dos sitios reactivos.

A título de ejemplo, se pueden citar los monómeros A siguientes enumerados a continuación, que son susceptibles de ser empleados para formar dichas unidades hidrosolubles, solos o en mezcla, tal cual o en forma de sales orgánicas o minerales, por ejemplo en forma de sales de sodio, de magnesio, de amonio o de trietanolamina:

- el ácido (met)acrílico,

- 35 - los monómeros vinílicos de fórmula (IIa) siguiente:



en la que:

- R se selecciona entre H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇

- X se selecciona entre:

- 40 - los óxidos de alquilo de tipo -OR' en el que R' es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 8 carbonos, sustituido con al menos un grupo hidroxilo (-OH); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁) o terciaria (-NR₁R₂) con R₁ y R₂ representando, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de R₁ + R₂ no supere 26; un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro, flúor);
- 45

- los grupos $-NH_2$, $-NHR'$ y $-NR'R''$ en los que R' y R'' son, independientemente entre sí, unos radicales hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono de $R' + R''$ no supere 26, siendo dichos R' y R'' eventualmente sustituidos con un grupo hidroxilo ($-OH$); sulfónico ($-SO_3$); sulfato ($-SO_4$); fosfato ($-PO_4H_2$); amina primaria ($-NH_2$); amina secundaria ($-NHR_1$), terciaria ($-NR_1R_2$) y/o cuaternaria ($-N^+R_1R_2R_3$) siendo R_1 , R_2 y R_3 , independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono $R_1 + R_2$ no supere 26, y que la suma de los átomos de carbono $R_1 + R_2 + R_3$ no supere 27;

- el anhídrido maleico;

- el ácido itacónico;

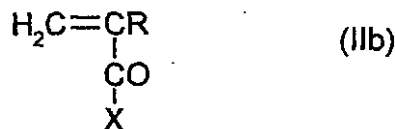
- el alcohol vinílico de fórmula $CH_2=CHOH$;

- el acetato de vinilo de fórmula $CH_2=CH-OCOCH_3$.

Además de los monómeros A mencionados antes, que permiten solos o en mezcla la obtención de una unidad hidrosoluble que tiene al menos dos sitios reactivos, es posible emplear, en asociación con estos monómeros A, otros monómeros B que no permiten, solos, la obtención de una unidad hidrosoluble que tiene un sitio reactivo.

Entre los monómeros B se pueden citar, solos o en mezcla, los monómeros siguientes, tomados tal cual o en forma de sales orgánicas o minerales, por ejemplo, en forma de sales de sodio, de magnesio, de amonio o de trietanolamina:

- los monómeros vinílicos de fórmula (IIb) siguiente:



en la que:

- R se selecciona entre H, $-CH_3$, $-C_2H_5$ o $-C_3H_7$

- X se selecciona entre los óxidos de alquilo de tipo $-OR'$ en el que R' es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 8 carbonos, eventualmente sustituido con un grupo sulfónico ($-SO_3$), sulfato ($-SO_4$), fosfato ($-PO_4H_2$); y/o amina cuaternaria ($-N^+R_1R_2R_3$) con R_1 , R_2 y R_3 siendo, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono $R_1 + R_2 + R_3$ no supere 27;

- los N-vinilactamos tales como la N-vinilpirrolidona, el N-vinilcaprolactamo y el N-butilolactamo;

- los viniléteres de fórmula $CH_2=CHOR$ en la que R es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 25 carbonos;

- los derivados hidrosolubles del estireno, en particular el sulfonato de estireno;

- el cloruro de dimetildialilamonio;

- la vinilacetamida.

Entre los policondensados y los polímeros naturales o naturales modificados susceptibles de constituir todo o parte de las unidades hidrosolubles, se pueden citar:

- los poliuretanos hidrosolubles que tienen al menos dos sitios reactivos, en particular que tienen unas funciones de ácidos carboxílicos,

- la goma xantana, en particular la comercializada bajo las denominaciones Keltrol T y Keltrol SF por Kelco; o Rhodigel SM y Rhodigel 200 de Rhodia;

- los aglinatos (Kelcosol de Monsanto) y sus derivados tales como el alginato de propilenglicol (Kelcoiloid LVF de Kelco);

- los derivados de celulosa y en particular la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelulosa cuaternizada;

- los galactomananos y sus derivados, tales como la goma Konjac, la goma guar, la hidroxipropilguar, la hidroxipropilguar modificada por unos grupos metilcarboxilato de sodio, el cloruro de guar hidroxipropil-trimetilamonio.

Se puede citar asimismo la polietilenimina.

5 Preferiblemente, las unidades hidrosolubles tienen una masa molar comprendida entre 10.000 g/mol y 5.000.000 g/mol cuando constituyen el esqueleto hidrosoluble de un polímero injertado.

Estas unidades hidrosolubles tienen preferiblemente una masa molar comprendida entre 5000 g/mol y 100.000 g/mol cuando constituyen un bloque de un polímero multibloque.

10 Así como se ha definido anteriormente, las unidades hidrosolubles tienen al menos dos sitios reactivos, susceptibles de reaccionar con al menos un sitio reactivo llevado por las unidades con LCST, a fin de dar una unión covalente.

Este sitio reactivo se puede seleccionar en particular entre las funciones alcohol, isocianato, amina primaria, secundaria o terciaria, el ácido carboxílico, el halógeno.

15 En particular, un sitio reactivo del tipo ácido carboxílico reaccionará generalmente con un sitio reactivo de tipo alcohol o amina; un sitio isocianato reaccionará más bien con un sitio alcohol, y un sitio halógeno reaccionará más bien con un sitio alcohol o amina.

20 Por unidades con LCST, se entienden unas unidades cuya solubilidad en agua está modificada más allá de cierta temperatura. Se trata de unidades que presentan una temperatura de desmezcla por calentamiento (o punto de enturbiamiento) que define su zona de solubilidad en agua. La temperatura de desmezcla mínima obtenida en función de la concentración en polímero se denomina "LCST" (Lower Critical Solution Temperature). Para cada concentración en polímero, se observa esta temperatura de desmezcla por calentamiento; Es superior a la LCST, que es el punto mínimo de la curva. Por debajo de esta temperatura, el polímero es soluble en agua; por encima de esta temperatura, el polímero pierde su solubilidad en agua.

Por soluble en agua se entiende que las unidades presentan una solubilidad a 20°C, de al menos 1 g/l, preferentemente al menos 2 g/l.

25 La medición de la LCST puede hacerse visualmente: se determina la temperatura a la que aparece el punto de enturbiamiento de la disolución acuosa; este punto de enturbiamiento se traduce por la opacificación de la disolución, o la pérdida de transparencia.

30 De manera general, una composición transparente tendrá un valor de transmisión máxima de la luz, sea cual sea la longitud de onda comprendida entre 400 y 800 nm, a través de una muestra de 1 cm de grosor, de al menos el 80%, preferiblemente al menos el 90% (véase el documento EP 291334).

La transmisión se puede medir colocando una muestra de 1 cm de grosor en el rayo luminoso de un espectrofotómetro que trabaja en las longitudes de onda del espectro luminoso.

Las unidades con LCST empleadas en la presente invención están constituidas de copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno, que pueden ser representados por la fórmula:

35 $(OE)_m(OP)_n$

en la que m es un número comprendido entre 1 y 40 incluidos y n es un número comprendido entre 15 y 60 incluidos.

Preferiblemente, m está comprendido entre 1 y 20 incluidos y n está comprendido entre 20 y 50 incluidos.

40 Preferiblemente, la masa molar de las unidades con LCST está comprendida entre 1500 y 5300 g/mol, en particular comprendida entre 2000 y 4000 g/mol.

Se ha constatado que la repartición estadística de las unidades OE y OP se traduce por la existencia de una temperatura inferior crítica de desmezcla, más allá de la cual se observa una separación de las fases macroscópica.

Este comportamiento es diferente del de los copolímeros OE, OP de bloques, que forman micelas más allá de una temperatura crítica denominada de micelización (agregación a la escala microscópica).

45 Las unidades con LCST deben por supuesto llevar asimismo al menos un sitio reactivo, susceptible de reaccionar con el sitio reactivo llevado por la unidad hidrosoluble, a fin de formar una unión covalente.

Al igual que anteriormente, este sitio reactivo se puede seleccionar entre las funciones alcohol, isocianato, amina primaria, secundaria o terciaria, el ácido carboxílico, el halógeno.

Cuando el polímero final está constituido de un esqueleto hidrosoluble y de injertos con LCST, los sitios reactivos están distribuidos de manera estadística a lo largo del esqueleto hidrosoluble y los de los injertos están situados en al menos uno de los extremos de las cadenas con LCST.

5 Cuando el polímero es de tipo multibloques, los sitios reactivos están situados en los extremos de las unidades hidrosolubles y de las unidades con LCST.

Las unidades con LCST pueden por lo tanto, en particular, presentarse en forma de copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno, aminados, en particular monoaminados, diaminados o triaminados.

10 Entre las unidades con LCST comercialmente disponibles, se pueden citar los copolímeros vendidos bajo la denominación de Jeffamine por HUNTSMAN, y en particular la Jeffamine XTJ-507 (M-2005), la Jeffamine D-2000 y la Jeffamine XTJ-509 (o T-3000).

Las unidades con LCST pueden también presentarse en forma de polialquilenglicoles, copolímeros OE OP estadísticos con extremos OH, tales como los vendidos bajo la denominación de Polyglycols P41 y B11 por Clariant.

Entre los polímeros finales susceptibles de ser empleados en el ámbito de la invención, se pueden citar, en particular:

15 - los polímeros cuyo esqueleto está constituido por:

- un homopolímero lineal de ácido acrílico,

- un copolímero lineal de ácido acrílico y de AMPS, y/o de acrilamida,

- un homopolímero reticulado de ácido poliacrílico,

20 - un derivado natural tal como la xantana, los alginatos, la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilguar modificada por unos grupos metilcarboxilato de sodio;

o una de sus sales orgánicas o minerales;

- y que llevan unos injertos con LCST constituidos por unos copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno, aminados, en particular monoaminados, diaminados o triaminados.

25 La proporción másica de las unidades con LCST en el polímero final está preferiblemente comprendida entre el 5% y el 70%, en particular entre el 20% y el 65%, y particularmente entre el 30% y el 60% en peso, con respecto al polímero final.

Preferiblemente, la temperatura de desmezcla por calentamiento de tipo LCST de dichas unidades con LCST está comprendida entre 5°C y 40°C, preferiblemente 10°C y 35°C, para una concentración másica en agua del 1% en peso de dichas unidades con LCST.

30 Los polímeros empleados en el ámbito de la invención pueden ser fácilmente preparados por el experto en la materia, en base a sus conocimientos generales.

35 En particular, cuando el polímero final se presenta en forma de un polímero injertado que presenta en particular un esqueleto hidrosoluble con unas unidades con LCST injertadas, es posible prepararlo mediante injerto de las cadenas con LCST que tienen al menos un extremo reactivo, en particular aminado, sobre dicho polímero hidrosoluble que forma el esqueleto, que lleva como mínimo el 10% (en mol) de grupos ácidos carboxílicos.

Esta reacción puede efectuarse en presencia de una carbodiimida tal como la dicitohexilcarbodiimida o el clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etil-diimida, en un disolvente tal como la N-metilpirrolidona o el agua.

Para ello, podemos basarnos en el modo de preparación descrito en la publicación Hourdet *et al.*, Polymer, vol. 38, nº10, p.2535-2547, 1997.

40 Esta publicación describe en particular la preparación de polímeros termoasociativos que comprenden un esqueleto hidrosoluble de ácido poliacrílico, en el que se injertan unas unidades con LCST constituidas de copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno. Sin embargo, los polímeros descritos en esta publicación no son adecuados en la presente aplicación ya que presentan ciertos inconvenientes, en particular relacionados con la baja masa molar de los injertos utilizados; en particular el injerto denominado PPO presenta una masa molar de 600.

45 En efecto, cuando la masa molar de los injertos es demasiado baja, la temperatura de gelificación del polímero final no corresponde del todo a la temperatura de desmezcla de los injertos con LCST; puede existir entre estas dos temperaturas un desajuste que puede alcanzar de 15 a 20°C. La predicción de las propiedades de termogelificación para la aplicación industrial se vuelve entonces compleja.

Por otra parte, la cantidad de unidades con LCST a incorporar en el polímero para tener unas propiedades en disolución interesantes implica unos porcentajes de injerto elevados cuando la masa molar del injerto es poco importante. Esto impone en particular la presencia de una proporción importante de sitios reactivos sobre el esqueleto hidrosoluble, dando como resultado una cierta limitación en término de estructura y de síntesis.

5 Por otra parte, la asociación de los injertos puede volverse más difícil cuando son de tamaño más pequeño.

Otra posibilidad para preparar unos polímeros injertados consiste en copolimerizar por ejemplo un macromonomero con LCST (cadena con LCST anteriormente descrita con un extremo vinílico) y un monómero vinílico hidrosoluble tal como el ácido acrílico o los monómeros vinílicos que tienen la fórmula (IIa) o (IIb).

10 Cuando el polímero final se presenta en forma de un polímero de bloques, es posible prepararlo mediante acoplamiento entre unas unidades hidrosolubles y unas unidades con LCST que tienen en cada extremo unos sitios reactivos complementarios.

Los polímeros así obtenidos son hidrosolubles y termogelificantes.

15 Permiten la obtención de composiciones acuosas espesas, incluso gelificadas, que presentan en particular una viscosidad constante o que aumenta cuando la temperatura aumenta, y que presentan por otro lado una buena transparencia.

En el ámbito de la presente invención, se entiende por disolución o composición transparente, la definición clásica dada en el diccionario. Así, una composición transparente deja fácilmente atravesar la luz y permite distinguir claramente los objetos a través de su grosor.

20 La transmitancia se puede medir colocando una muestra de 1 cm de grosor en el rayo luminoso de un espectrofotómetro que trabaja en las longitudes de onda del espectro luminoso.

En particular, las composiciones así preparadas pueden tener un valor de transmitancia máxima de la luz, sea cual sea la longitud de onda comprendida entre 400 y 800 nm, a través de una muestra de 1 cm de grosor, de al menos el 80%, preferiblemente de al menos el 85% (véase el documento EP 291334).

25 Los polímeros según la invención están preferiblemente presentes en las composiciones acuosas en una cantidad preferentemente comprendidas entre el 0,01 y el 20% en peso, en particular del 0,05 al 15% en peso, y particularmente del 0,1 al 10% en peso.

Estas composiciones y los polímeros que comprenden encuentran una aplicación muy particular en los campos cosmético y farmacéutico.

30 Dicha composición comprende, además del polímero tal como se ha definido anteriormente, una fase acuosa que puede comprender, además de agua, un agua floral tal como el agua de aciano, un agua mineral tal como el agua de VITTEL, el agua de LUCAS o el agua de LA ROCHE POSAY y/o un agua termal.

Las composiciones según la invención pueden contener una fase oleosa, por ejemplo, en forma de una emulsión de aceite en agua, de una emulsión de agua en aceite o de emulsiones múltiples tales como las emulsiones agua en aceite en agua.

35 Es posible añadir en dicha composición acuosa los constituyentes habitualmente utilizados en el tipo de aplicación considerada. Por supuesto, el experto en la materia tendrá cuidado en seleccionar estos eventuales constituyentes complementarios y/o sus cantidades, de tal manera que las propiedades ventajosas de la composición según la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la adición considerada.

40 Dicha composición acuosa puede formar todo o parte de una composición cosmética o farmacéutica que puede por lo tanto comprender por otra parte un medio cosmético o farmacéuticamente aceptable, es decir un medio compatible con una aplicación sobre las materias queratínicas tales como la piel, las uñas, el cabello, las pestañas y cejas, las mucosas y las semi-mucosas, y cualquier otra zona cutánea del cuerpo y de la cara.

45 Dicha composición encuentra por lo tanto una aplicación particular como composición cosmética, de maquillaje o de cuidado, susceptible de ser aplicada sobre la piel, las uñas, el cabello, las pestañas y cejas, las mucosas y semi-mucosas, y cualquier otra zona cutánea del cuerpo y de la cara.

La invención se ilustra más en detalle en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

En un reactor de 500 ml provisto de un refrigerante, se disuelven 3 gramos de ácido poliacrílico de masa molar media 450.000 g/mol (Aldrich) en 220 ml de N-metil-pirrolidona bajo agitación a 60°C durante 12 horas.

Se disuelven 4,181 gramos de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico mono-aminado, de masa molar 2600 g/mol, que tiene un punto de enturbiamiento, a una concentración del 1% en peso en agua, de 16°C (Jeffamine M-2005 de Huntsman) en 50 ml de N-metilpirrolidona bajo agitación, a 20°C, durante 15 minutos. La disolución obtenida se añade gota a gota al medio de reacción que contiene el ácido poliacrílico, bajo viva agitación a 60°C.

- 5 Se disuelven 2,158 gramos de dicitohexilcarbodiimida en 30 ml de N-metilpirrolidona bajo agitación a 20°C durante 15 minutos. La disolución obtenida se añade gota a gota al medio de reacción que contiene el ácido poliacrílico y el copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico mono-aminado, bajo viva agitación a 60°C.

Se agita la mezcla final durante 12 horas a 60°C.

Se enfría la mezcla hasta 20°C y después se coloca en un refrigerador a 4°C durante 24 horas.

- 10 Los cristales de dicitohexilurea formados son eliminados por filtración del medio de reacción.

El polímero se neutraliza entonces con la ayuda de 19 g de sosa al 35% (4 veces en exceso con respecto al número de mol de ácido acrílico), lo que conduce a su precipitación. Después de 12 horas de reposo, el medio de reacción se filtra a fin de recuperar el polímero precipitado. Este se seca a vacío a 35°C durante 24 horas.

- 15 Se recuperan 13,55 gramos de sólido que son disueltos en 2 litros de agua desionizada. Esta disolución se ultrafiltra con la ayuda de un sistema de ultrafiltración Millipore que contiene una membrana cuyo límite de corte se fija a 10.000 Daltons. La disolución así purificada se liofiliza a fin de recoger el polímero en forma sólida.

Se obtienen 7,05 gramos de poliacrilato de sodio (450.000 g/mol) injertado por 3,9% (en mol) de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico mono-aminado.

La proporción másica de las unidades con LCST en el polímero final es del 51%.

- 20 El polímero así obtenido presenta una solubilidad en agua, a 20°C, de al menos 10 g/l.

Ejemplo 2

De manera similar al ejemplo 1, se preparan los cinco polímeros siguientes, en los que los injertos son siempre un copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado:

	Esqueleto	Proporción másica de las unidades con LCST en el polímero final	Porcentaje de injerto (% en mol)
Ejemplo 2a	poliacrilato de sodio (PM: 450000)	35%	2%
Ejemplo 2b	poliacrilato de sodio (PM : 750000)	58%	5,2%
Ejemplo 2c	poliacrilato de sodio (PM : 750000)	51%	3,9%
Ejemplo 2d	poliacrilato de sodio (PM : 450000)	59%	5,3%
Ejemplo 2e	Carbomero (Carbopol 980 de Goodrich) en forma de sal de sodio	51%	3,9%

- 25 Ejemplo 3

En un reactor de 1 litro provisto de un refrigerante, se disuelven 1,51 gramos de ácidos poliacrílico de masa molar media 750.000 g/mol (Aldrich) en 350 ml de agua desionizada bajo agitación a 20°C durante 12 horas. El pH del medio de reacción se ajusta entonces a 8 con la ayuda de una disolución de sosa 1M.

- 30 Se disuelven 1,60 gramos de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado (Jeffamine M-2005 de Huntsman) en 100 ml de agua desionizada bajo agitación a 5°C durante 30 minutos. La disolución obtenida se añade gota a gota al medio de reacción bajo viva agitación.

Se disuelven 1,84 gramos de clorhidrato de 1-(-3-dimetilaminopropil)-3-etil-carbodiimida en 50 ml de agua desionizada bajo agitación a 20°C durante 15 minutos. La disolución se añade bajo viva agitación, gota a gota, al medio de reacción anterior que se calienta entonces a 60°C durante 6 horas.

El medio de reacción se enfría hasta 20°C y después se concentra y se precipita en acetona. El polímero en forma sólida se recupera mediante filtración y se lava con un exceso de acetona. El polvo se tritura y se seca a vacío a 35°C.

5 Se obtienen 3,33 g de poliacrilato de sodio (750.000 g/mol) injertado por 3,1% (en mol) de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado (rendimiento del 94%).

Ejemplo 4

Se comparan los polímeros según la invención con los polímeros de la técnica anterior descritos en la publicación Hourdet *et al.*, Polymer, vol. 38, n°10, p.2535-2547, 1997.

Compuestos ensayados:

	Esqueleto hidrosoluble	Injertos (unidades con LCST)	Proporción: unidades con LCT en el polímero final (en peso)	Porcentaje de injerto (% en mol)
Ejemplo 1	Poliacrilato de sodio; PM=450000	(OE) ₆ (OP) ₃₉ estadístico monoaminado; PM=2600	51%	3,9%
Ejemplo 2a	Poliacrilato de sodio; PM=450000	(OE) ₆ (OP) ₃₉ estadístico monoaminado; PM=2600	35%	2%
Ejemplo 2d	Poliacrilato de sodio; PM=450000	(OE) ₆ (OP) ₃₉ estadístico monoaminado; PM=2600	59%	5,3%
Comparativo 1	Poliacrilato de sodio; PM= 150000	(OE) ₁ (OP) ₉ estadístico monoaminado; PM=600	30%	7%
Comparativo 2	poliacrilato de sodio; PM=150000	(OE) ₁ (OP) ₉ estadístico monoaminado; PM=600	55%	21%

10

Se determina, para cada uno de estos compuestos, a una concentración dada en agua, la diferencia entre la temperatura Tgel de gelificación de la disolución acuosa de polímero y la temperatura Tdem de desmezcla de los injertos a LCST solos.

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

15

La temperatura de gelificación se determina con la ayuda de las curvas reológicas que miden la viscosidad en función de la temperatura, para la disolución de polímero por un lado y para una disolución acuosa de esqueleto hidrosoluble a una concentración idéntica a la concentración en unidades hidrosolubles en la disolución de polímero.

20

Se considera la temperatura de gelificación alcanzada cuando la diferencia entre la viscosidad de la disolución de polímero y la viscosidad de la disolución de esqueleto hidrosoluble es superior al 5%. El método de medición de la viscosidad se da en el ejemplo 6.

La temperatura de desmezcla se determina visualmente, para una disolución en injertos con LCST solos, a una concentración idéntica a la concentración de los injertos en la disolución de polímero.

Se considera que la temperatura de desmezcla es alcanzada cuando la disolución blanquea, es decir que ya no es más transparente en el sentido de la presente invención.

Polímero	Concentración en agua (% en peso)	Tgel	Tdem	ΔT
Ejemplo 1	2%	28	23	5
Ejemplo 1	5%	23	19	4
Ejemplo 2a	2%	33	27	6

Polímero	Concentración en agua (% en peso)	Tgel	Tdem	ΔT
Ejemplo 2d	5%	22	19	3
Comparativo 1	2%	65	49	16
Comparativo 1	5%	63	46	17
Comparativo 2	2%	30	47	13
Comparativo 2	5%	53	41	12

Se constata por lo tanto una buena concordancia entre la temperatura de desmezcla de los injertos con LCST y las propiedades del polímero injertado, para los polímeros de la invención; este no es el caso para los polímeros de la técnica anterior.

5 Ejemplo 5

Se comparan los polímeros según la invención con unos polímeros de la técnica anterior descritos en el documento WO 95/24430.

Se mide, mediante espectroscopía UV visible, a una longitud de onda igual a 500 nm, la absorbancia de disoluciones acuosas que comprenden estos polímeros, a una temperatura de 35°C y de 40°C.

10 Se deduce la transmitancia según la relación: absorbancia = -log transmitancia.

Se obtienen los resultados siguientes:

	Transmitancia	
	a 35°C	a 40°C
Comparación 1 al 0,2% en peso en agua	76%	63%
Comparación 2 al 0,2% en peso en agua	50%	42%
Polímero del ejemplo 1 al 5% en peso en agua	89%	88%
Polímero del ejemplo 2a al 2% en peso en agua	88%	87%

Comparación 1: copolímero bloque poli(N-isopropilacrilamida) y ácido poliacrílico 24/76 (figura 1 del documento WO 95/24430)

15 Comparación 2: copolímero bloque poli(N-isopropilacrilamida) y ácido poliacrílico 43/57 (figura 1 del documento WO 95/24430)

Se constata por lo tanto que el polímero según la invención conduce a unas composiciones claramente más transparentes que las de la técnica anterior.

Ejemplo 6

20 Se prepara un gel acuoso termogelificante que comprende:

- polímero del ejemplo 1 (materia seca) 5g
- cloruro de sodio 1,17g
- agua csp 100g

25 Esta composición se prepara mediante simple introducción del polímero en agua salada bajo agitación durante 2 horas a 20°C.

Se mide la viscosidad de la composición, a 20°C y a 32°C, con la ayuda de un reómetro Haake RS150 provisto de una geometría cono/plano de 3,5 cm/2° o 6 cm/2° y de un sistema de control de la temperatura. Las mediciones de viscosidad son realizadas en el modo flujo imponiendo un gradiente de cizallamiento igual a 10 s⁻¹.

Se obtienen los resultados siguientes:

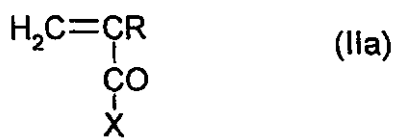
- viscosidad a 20°C: 0,015 Pa.s
- viscosidad a 32°C: 5 Pa.s

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa que comprende una fase acuosa y al menos un polímero que comprende unas unidades hidrosolubles que tienen al menos dos sitios reactivos, y unas unidades que tienen una temperatura de tipo LCST que tienen al menos dos sitios reactivos, susceptible de reaccionar con los sitios reactivos portados por la unidad hidrosoluble, a fin de formar una unión covalente, estando dichas unidades con LCST constituidas de copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno, de fórmula $(OE)_m(OP)_n$, que tiene un número de óxido de etileno (m) comprendido entre 1 y 40 incluidos y un número de óxido de propileno (n) comprendido entre 15 y 60 incluidos, así como las sales de este polímero; estando dicho polímero presente en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 20% en peso.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el polímero se presenta en forma de un polímero secuenciado (o bloques) que comprende unas secuencias hidrosolubles alternadas con unas secuencias con LCST, o en forma de un polímero injertado cuyo esqueleto está formado de unidades hidrosolubles y es portador de injertos con LCST, pudiendo esta estructura ser parcialmente reticulada.
3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades hidrosolubles son obtenidas por polimerización radicalaria de al menos un monómero A, tomado tal cual o en forma de sal orgánica o mineral, siendo estos monómeros A seleccionados entre, solos o en mezcla:

- el ácido (met)acrílico,

- los monómeros vinílicos de fórmula (IIa) siguiente:



en la que:

- R se selecciona entre H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇

- X se selecciona entre:

- los óxidos de alquilo de tipo -OR' en el que R' es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 8 carbonos, sustituido con al menos un grupo hidroxilo (-OH); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁) o terciaria (-NR₁R₂) con R₁ y R₂ representando, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de R₁ + R₂ no supere 26; un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro, flúor);
- los grupos -NH₂, -NHR' y -NR'R'' en los que R' y R'' son, independientemente entre sí, unos radicales hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono de R' + R'' no supere 26, siendo dichos R' y R'' eventualmente sustituidos con un grupo hidroxilo (-OH); sulfónico (-SO₃); sulfato (-SO₄); fosfato (-PO₄H₂); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁), terciaria (-NR₁-R₂) y/o cuaternaria (-N⁺R₁R₂R₃) siendo R₁, R₂ y R₃, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono R₁ + R₂ no supere 26, y que la suma de los átomos de carbono R₁ + R₂ + R₃ no supere 27;

- el anhídrido maleico;

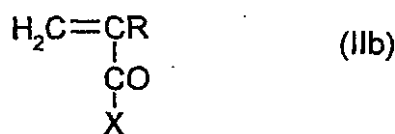
- el ácido itacónico;

- el alcohol vinílico de fórmula CH₂=CHOH;

- el acetato de vinilo de fórmula CH₂=CH-OCOCH₃.

4. Composición según la reivindicación 3, en la que las unidades hidrosolubles se obtienen mediante polimerización además de al menos un monómero B, tomado tal cual o en forma de sal orgánica o mineral, solos o en mezcla,

- los monómeros vinílicos de fórmula (IIb) siguiente:



en la que:

- R se selecciona entre H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇

5 - X se selecciona entre los óxidos de alquilo de tipo -OR' en el que R' es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 8 carbonos, eventualmente sustituido con un grupo sulfónico (-SO₃), sulfato (-SO₄), fosfato (-PO₄H₂); y/o amina cuaternaria (-N⁺R₁R₂R₃) con R₁, R₂ y R₃ siendo, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene 1 a 25 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono R₁ + R₂ + R₃ no supere 27;

- los N-vinilactamos tales como la N-vinilpirrolidona, el N-vinilcaprolactamo y el N-butilolactamo;

10 - los viniléteres de fórmula CH₂=CHOR en la que R es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 1 a 25 carbonos;

- los derivados hidrosolubles del estireno, en particular el sulfonato de estireno;

- el cloruro de dimetildialilamonio;

- la vinilacetamida.

15 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, en la que las unidades hidrosolubles se seleccionan entre:

- los poliuretanos hidrosolubles que tienen al menos dos sitios reactivos, en particular que llevan unas funciones ácidos carboxílicos,

- la goma xantana;

- los alginatos y sus derivados tales como el alginato de propilenglicol;

20 - los derivados de celulosa y en particular la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelulosa cuaternizada;

- los galactomananos y sus derivados, tales como la goma Konjac, la goma guar, la hidroxipropilguar, la hidroxipropilguar modificada por unos grupos metilcarboxilato de sodio, el cloruro de guar hidroxipropil-trimetilamonio.

25 - la polietilenimina.

6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades hidrosolubles tienen una masa molar comprendida entre 50.000 g/mol y 5.000.000 g/mol cuando constituyen el esqueleto hidrosoluble de un polímero injertado; o una masa molar comprendida entre 5000 g/mol y 100.000 g/mol cuando constituyen un bloque de un polímero multibloques.

30 7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades con LCST están constituidas de copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno, de fórmula (OE)_m(OP)_n en la que m es un número comprendido entre 1 y 20 incluidos y n es un número comprendido entre 20 y 50 incluidos.

8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la masa molar de las unidades con LCST está comprendida entre 1500 y 5300 g/mol, en particular comprendida entre 2000 y 4000 g/mol.

35 9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades con LCST se presentan en forma de copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno, aminados, en particular monoaminados, diaminados o triaminados.

10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción másica de las unidades con LCST en el polímero final está comprendida entre el 5% y el 70%, en particular entre el 20% y el 65%, y particularmente entre el 30% y el 60% en peso, con respecto al polímero final.

40 11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la temperatura de desmezcla por calentamiento de tipo LCST de dichas unidades con LCST está comprendida entre 5°C y 40°C, preferiblemente 10°C y 35°C, para una concentración másica en agua del 1% en peso de dichas unidades con LCST.

12. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero presenta una solubilidad en agua, a 20°C, de al menos 10 g/l, preferiblemente de al menos 20 g/l.
- 5 13. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que se presenta en forma de una composición acuosa espesa, incluso gelificada, que presenta un valor de transmitancia máxima de la luz, sea cual sea la longitud de onda, comprendida entre 400 y 800 nm, a través de una muestra de 1 cm de grosor, de al menos el 80%, preferiblemente de al menos el 85%.
14. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que los polímeros están presentes en una cantidad comprendida entre el 0,05 y el 15% en peso, y en particular del 0,1 al 10% en peso.
- 10 15. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende por otra parte un medio cosmético o farmacéuticamente aceptable.
16. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que se presenta en forma de una composición cosmética, de maquillaje o de cuidado, susceptible de ser aplicada sobre la piel, las uñas, el cabello, las pestañas y cejas, las mucosas y semi-mucosas, y cualquier otra zona cutánea del cuerpo y de la cara.