

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-220127
(P2005-220127A)

(43) 公開日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int.Cl.⁷

A61K 7/06

A61K 7/11

F 1

A61K 7/06

A61K 7/11

テーマコード(参考)

4C083

審査請求 未請求 請求項の数 29 O L 外国語出願 (全 90 頁)

(21) 出願番号 特願2004-382707 (P2004-382707)
 (22) 出願日 平成16年12月20日 (2004.12.20)
 (31) 優先権主張番号 0315107
 (32) 優先日 平成15年12月19日 (2003.12.19)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 391023932
 ロレアル
 フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治
 (74) 代理人 100114007
 弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】主として水を含む媒体中に弾性カチオン性ポリウレタンを含むスタイリング組成物、その使用方法及びその使用

(57) 【要約】

【課題】 弾性を有するカチオン性のポリウレタンが水を主体とするスタイリング組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明は、主として水を含む化粧品として受容可能な媒体中に、弾性のある少なくとも一つのカチオン性ポリウレタンを含むスタイリング化粧組成物、本化粧組成物の使用を含むヘアスタイルの形成又は保持のための化粧処置方法、さらに長期間にわたって持続性である毛髪の形成を得るための化粧組成物の使用、及び耐水性である毛髪の形成を得るための化粧組成物の使用に関する。本発明に従う組成物で使用するポリウレタンは、固定ポリウレタンであり、非粘着性のもろくないフィルムを形成し、かつ塑性変形及び弾性変形が可能なものである。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

組成物の全質量に対して 50 質量 % を越える水を含む化粧品として受容可能な媒体中に、少なくとも一つの弾性のあるカチオン性ポリウレタンを含む、スタイリング化粧組成物。

【請求項 2】

化粧品として受容可能な媒体が組成物の全質量に対して 70 質量 % を越える、好ましくは 85 質量 % を越える水を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

弾性のあるカチオン性ポリウレタンが本質的に以下からなることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物：

(a 1) 活性水素を含む少なくとも二つの反応性官能基を含む少なくとも一つの第 3 又は 4 級アミンから誘導するカチオン性単位、

(a 2) 活性水素を含む反応性官能基を末端に有し、示差熱分析で測定して 10 より低いガラス転移温度 (T_g) を有するノニオン性ポリマーから誘導するノニオン性単位、

(a 3) 任意の、活性水素を含む少なくとも二つの官能基を含むノニオン性モノマー化合物から誘導するノニオン性単位、及び

(b) 少なくとも一つのジイソシアナートから誘導する単位。

【請求項 4】

ノニオン性単位 (a 2) を形成するノニオン性ポリマーが示差熱分析で測定して 0 、好ましくは -10 より低いガラス転移温度を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

弾性のあるカチオン性ポリウレタンが好ましくは少なくとも二つのガラス転移温度 (T_g) を有し、これらの T_g の少なくとも一つが 10 より低く、少なくとも他方の一つが 20 に等しいかそれより高いことを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

弾性のあるカチオン性ポリウレタンが 5 質量 % ~ 95 質量 % 、好ましくは 20 質量 % ~ 90 質量 % 、特に 35 質量 % ~ 85 質量 % の即時回復を有することを特徴とする、請求項 3 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

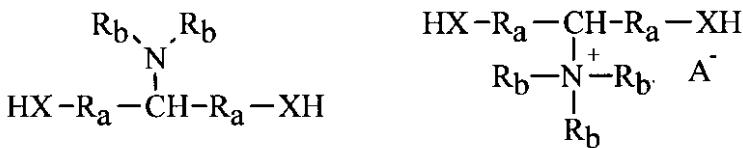
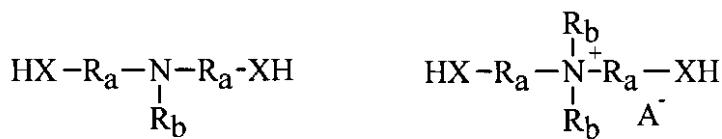
【請求項 7】

カチオン性単位 (a 1) を活性水素を含む二つの反応性官能基を含む少なくとも一つの第 3 又は 4 級アミンから誘導することを特徴とする、請求項 3 ないし 6 のいずれか 1 項の記載の組成物。

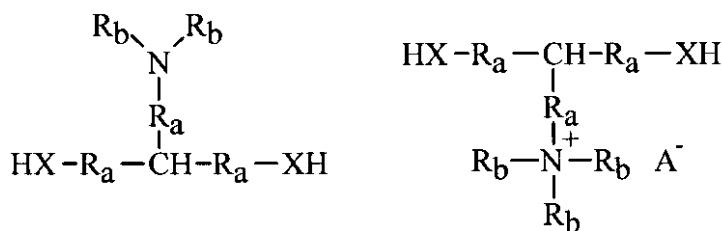
【請求項 8】

カチオン性単位 (a 1) を以下の 6 個の式の一つに対応するアミンから誘導することを特徴とする、請求項 3 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の組成物：

【化1】



10



20

式中、

各 R_a は独立に直鎖又は分岐した C_{1-6} アルキレン基、 C_{3-6} シクロアルキレン基又はアリーレン基を表し、全ての基は一又は複数のハロゲン原子で置換されていてもよく、かつ O 、 N 、 P 及び S から選択する一又は複数のヘテロ原子を含んでいてもよく、

各 R_b は独立に C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル又はアリール基を表し、全ての基は一又は複数のハロゲン原子で置換されていてもよく、かつ O 、 N 、 P 及び S から選択する一又は複数のヘテロ原子を含んでいてもよく、

各 X は独立に酸素原子又はイオウ原子又は NH 又は NR_c 基を表し、式中 R_c は C_{1-6} アルキル基を表し、かつ

A^- は生理学的に受容可能な対イオンを表す。

【請求項9】

30

カチオン性単位 (a1) が N -メチルジエタノールアミン及び N -t-ブチルジエタノールアミン誘導体であることを特徴とする、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

30

- OH 、- NH_2 、- NR_c 及び - SH から選択する活性水素を含む反応性官能基を末端に有し、かつ $400 \sim 10,000$ の質量平均分子量を有し、 R_c が請求項8に規定するものである第3及び/又は4級アミン官能基を含むポリマーから単位 (a1) を誘導することを特徴とする、請求項7に記載の組成物。

【請求項11】

40

ノニオン性単位 (a2) を形成するポリマーをポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、エチレンとブチレンとのコポリマー、ポリカーボネート及びフルオロポリマーから選択することを特徴とする、請求項3ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】

40

ノニオン性単位 (a2) を形成するポリマーの質量平均分子量が $400 \sim 10,000$ 、好ましくは $1000 \sim 5000$ であることを特徴とする、請求項3ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】

ノニオン性単位 (a2) をポリ(テトラメチレンオキシド)から誘導することを特徴とする、請求項11又は12に記載の組成物。

【請求項14】

単位 (b) を以下から選択するジイソシアナートから誘導することを特徴とする、請求

50

項3ないし13のいずれか1項に記載の組成物：メチレンジフェニルジイソシアナー、メチレンシクロヘキサンジイソシアナー、イソホロンジイソシアナー、トルエンジイソシアナー、ナフタレンジイソシアナー、ブタンジイソシアナー及びヘキシルジイソシアナー。

【請求項15】

存在してもよいノニオン性モノマー単位(a3)形成するノニオン性化合物をネオペンチルグリコール、ヘキサエチレングリコール及びアミノエタノールから選択することを特徴とする、請求項3ないし14のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項16】

ポリマーの全質量に対して、単位(a1)は1質量%～90質量%、好ましくは5質量%～60質量%存在し、単位(a2)は10質量%～80質量%、好ましくは40質量%～70質量%存在し、かつ単位(a3)は0～50質量%、好ましくは0～30質量%存在し、単位(b)は、単位(a1)、(a2)及び(a3)の合計に対して本質的に化学量論量で存在することを特徴とする、請求項3ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項17】

組成物が追加の固定ポリマーを含むことを特徴とする、請求項1ないし16のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項18】

追加の固定ポリマーの濃度が組成物の全質量に対して0.05質量%～10質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%、より好ましくは0.2質量%～3質量%であることを特徴とする、請求項17に記載の組成物。

【請求項19】

組成物が増粘ポリマーを含むことを特徴とする、請求項1ないし18のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項20】

増粘ポリマーが会合性増粘ポリマーであることを特徴とする、請求項19に記載の組成物。

【請求項21】

増粘ポリマーの濃度が組成物の全質量に対して0.01質量%～10質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%であることを特徴とする、請求項19又は20に記載の組成物。

【請求項22】

組成物が界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項1ないし18のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項23】

界面活性剤の濃度が組成物の全質量に対して0.01質量%～40質量%、好ましくは0.1質量%～30質量%であることを特徴とする、請求項22に記載の組成物。

【請求項24】

組成物が少なくとも一つの真珠光沢剤又は不透明化剤を含むことを特徴とする、請求項1ないし19のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項25】

真珠光沢剤又は不透明化剤の濃度が組成物の全質量に対して0.05質量%～10質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%であることを特徴とする、請求項24に記載の組成物。

【請求項26】

請求項1ないし25のいずれか1項に記載の組成物の使用を含む、ヘアスタイルの形成又は保持のための化粧処置方法。

【請求項27】

組成物の全質量に対して50質量%を越える水を含む組成物における、少なくとも一つ

の弾性のあるカチオン性ポリウレタンの、毛髪を形成し又は保持するための使用。

【請求項 28】

長期間持続する毛髪の形成を得るための、請求項 27 に記載の使用。

【請求項 29】

耐水性である毛髪の形成を得るための、請求項 27 又は 28 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として水を含む化粧品として受容可能な媒体中に、少なくとも一つの弾性カチオン性ポリウレタンを含む、スタイリング化粧組成物に関する。本発明はさらに、この組成物を使用するヘアスタイルの形成又は保持方法に向いており、またこの組成物の使用にも向いている。

10

【背景技術】

【0002】

ヘアスタイルを形成しかつ / 又は保持するための化粧組成物として化粧品市場で最も広く利用されているのは通常はアルコール性である溶液及び固定成分として知られている一又は複数の一般にポリマー樹脂である成分から本質的に成るスプレー組成物であり、該樹脂の作用は毛髪の間に結合部を形成することである。これらの固定成分は通常種々の化粧品添加物との混合物として配合される。この組成物は一般に、プロペラントを使用する加圧した適切なエアゾール容器又はポンプ - ディスペンサー・ボトルにパッケージされる。

20

毛髪を固定するエアゾールシステムは、第 1 に液相 (又は流体) 、及び第 2 にプロペラントを含む。液相は固定成分と適切な溶媒を含む。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

毛髪に適用した場合、液相は乾燥して固定成分によって毛髪の固定に必要な結合部を形成することが可能となる。結合部は毛髪を固定するのに十分固くなくてはならず、水分に関する場合も含めてその作用を持続するのに十分固くなければならない。しかしながら、結合部はさらに、毛髪をとかし又はブラッシングすることによって、頭皮を傷つけることなく又は毛髪を損なうことなく、使用者が破壊できるように十分もろくななければならない。この組成物はさらに時間の経過に対して安定でなければならない。毛髪に対する良好な化粧作用、特に柔軟性及びくし通りの良さも求められる。

30

さらに環境に対する理由から、これらの組成物に存在する揮発性溶媒の量を減らすことも求められる。アルコールのような揮発性溶媒の全部又は一部を水で置換すると、一般に固定特性、時間経過に対するスタイリング作用の持続性及び化粧特性の劇的な減少となって現れる。

特許出願 F R 2 815 350 は、アルコールを主体とする媒体中の弾性を有するカチオン性のポリウレタンを含むスタイリング組成物を開示する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本出願人は、驚くべきことにかつ有利なことに、これらの弾性を有するカチオン性のポリウレタンが水を主体とするスタイリング組成物を製造するのに使用することができ、これが数ヶ月間安定であり、かつ毛髪の良好な固定及び良好な保持を可能とし、すなわち良好な耐水性を有しつつスタイリング作用が終日、さらには数日間持続し、かつシャンプー処置により容易に除去できることを見出した。これらの組成物によりさらに、良好な化粧特性、例えば柔軟性又はくし通りの良さを毛髪に付与することができる。

40

さらに、主として水性のベースにより、本発明に従うこれらの組成物は環境上高度に有利なものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

50

従って、本発明の主題は、主として水を含む化粧品として受容可能な媒体中に、少なくとも一つの弾性のあるカチオン性のポリウレタンを含むスタイリング化粧組成物である。

本発明の他の主題は、本化粧組成物の使用を含む、ヘアスタイルの形成又は保持のための化粧処置方法から成る。

本発明の他の主題は、主として水を含む化粧組成物中の弾性のあるカチオン性ポリウレタンの、長時間にわたって保持される毛髪の固定及び／又は良好な耐水性及び／又は良好な化粧特性を得ることにおける使用に関する。

本発明の他の主題、特徴、観点及び利点は、以下の説明及び例を読むことによってより明確となろう。

【0006】

本特許出願の目的のために、“スタイリング組成物”という用語は、ヘアスタイルを形成し又は保持する組成物を意味する。

本特許出願のために、“主として水を含む媒体”という用語は、組成物の全質量に対して、厳密に50質量%を越える、好ましくは70質量%を越える、より好ましくは85質量%を越える水を含む媒体を意味する。好ましくは、この媒体は、組成物の全質量に対して、99.9質量%より少ない水を含む。

化粧品として受容可能な媒体は、主として水と任意に一又は複数の有機溶媒を含む媒体である。

【0007】

本発明の目的のために、“有機溶媒”という用語は、500より小さい分子量を有し、常圧かつ25の温度で液体である有機化合物を意味する。好ましくは、有機化合物は極性があるものである。

好ましくは、この有機溶媒はアルコールである。このアルコールを特に以下から選択する： $C_1 \sim C_4$ 低級アルコール、例えばエタノール、イソプロパノール、*t* - ブタノール又は*n* - ブタノール；ポリオール、例えばプロピレングリコール、及びポリオールエーテル、及びこれらの混合物、特に好ましいアルコールはエタノールである。

有利には、本発明の組成物は $C_1 \sim C_4$ アルコールを含まない。より有利には、該組成物は有機溶媒を含まない。

【0008】

本発明に従う組成物で使用するポリウレタンは、固定ポリウレタンであり、非粘着性のもろくないフィルムを形成し、かつ塑性変形及び弾性変形が可能なものである。

“固定ポリウレタン”という用語は、ヘアスタイルに所与の形態を与え又はそれを保持する作用を有するポリウレタンを意味する。

“弾性”という用語は、コンパウンドが変形された後にその形又は容量を全体として又は部分的に回復する性質を有するコンパウンドを意味する。

本発明に従う組成物で使用する弾性のあるカチオン性のポリウレタンは、好ましくは特許出願FR 2 815 350に記載されたポリウレタンである。ポリウレタン及びその合成の記載がある該特許出願の部分を、それに言及することによって本明細書に取り込む。

【0009】

これらの弾性のあるカチオン性のポリウレタンは以下の3タイプの単位から本質的になる：

(a1) 活性水素を含む少なくとも二つの反応性官能基を含む少なくとも一つの第3又は4級アミンから誘導するカチオン性単位、

(a2) 活性水素を含む反応性官能基を末端に有し、示差熱分析で測定して10より低いガラス転移温度(T_g)を有するノニオン性ポリマーから誘導するノニオン性単位、

(a3) 任意の、活性水素を含む少なくとも二つの官能基を含むノニオン性モノマー化合物から誘導するノニオン性単位、及び

(b) 少なくとも一つのジイソシアナートから誘導する単位。

【0010】

10

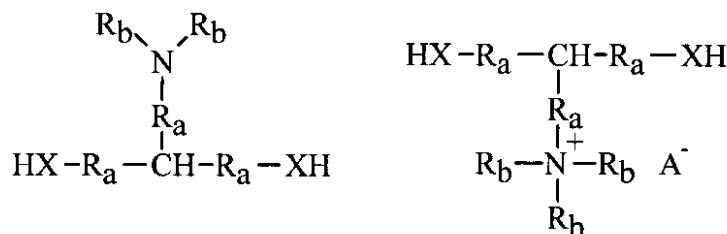
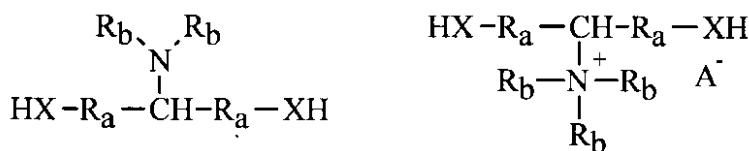
20

40

50

カチオン性単位 (a 1) を形成する第 3 又は 4 級アミンを好みしくは以下の式の一つに
対応する化合物から選択する :

【化 1 】



式中、

各 R_a は独立に直鎖又は分岐した C_{1-6} アルキレン基、 C_{3-6} シクロアルキレン基又はアリーレン基を表し、全ての基は一又は複数のハロゲン原子で置換されていてもよく、かつ O 、 N 、 P 及び S から選択する一又は複数のヘテロ原子を含んでいてもよく、

各 R_b は独立に C_{1-6} アルキル、 C_{3-6} シクロアルキル又はアリール基を表し、全ての基は一又は複数のハロゲン原子で置換されていてもよく、かつ O、N、P 及び S から選択する一又は複数のヘテロ原子を含んでいてもよく、

各 X は独立に酸素原子又はイオウ原子又は N H 又は N R_c 基を表し、式中 R_c は C₁₋₆ アルキル基を表し、かつ

A^- は生理学的に受容可能な対イオンを表す。

【 0 0 1 1 】

本発明の弾性のあるカチオン性ポリウレタンを得るのに特に好ましい第3アミンとして、N-メチルジエタノールアミン及びN-t-ブチルジエタノールアミンを挙げることができる。

本発明に従って使用するポリウレタンの(a1)カチオン性単位を形成する第3及び4級アミンはさらに、活性水素を含む反応性官能基を末端に有する第3及び/又は4級アミン官能基を含むポリマーであることができる。第3及び/又は4級アミン官能基を含むこれらのポリマーの質量平均分子量は、好ましくは400~10,000である。

挙げることができる適切なアミン官能基を含むこれらのポリマーの例は、N-メチルジエタノールアミンとアジピン酸との重縮合から誘導されたポリエステルを含む。

カチオン性単位 (a 1) を形成するアミンが一又は複数の第 3 アミン官能基を含む化合物である場合、これらのアミン官能基の一部又は全部は、適切な中和剤、例えば生理学的に受容可能な有機酸又は無機酸で中和されていなければならぬ。

【 0 0 1 2 】

本発明のポリウレタンを形成する第2の型の単位は単位(a2)として知られている巨大分子単位であり、該単位は活性水素を含む反応性官能基をその末端に有し、示差熱量分析で測定して10℃より低いガラス転移温度(T_g)を有するノニオン性ポリマーから誘導される。

ポリウレタンの粘弾性は、単位 (a.s.) が 0.1 より大きいほど -10 より低いが

ス転移温度を有するポリマー誘導体である場合には、特に有利である。

これらのポリマーの質量平均分子量は好ましくは400～10,000、より好ましくは1000～5000である。

ノニオン性単位(a2)を形成することができるノニオン性ポリマーを、例えばエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、エチレンヒブチレンとのコポリマー、ポリカーボネット及びフルオロポリマーから選択する。

ポリエーテルが最も好ましく、これらのうちポリ(テトラメチレンオキシド)が特に好みである。

【0013】

単位(b)を形成するジイソシアナートは、脂肪族、脂環式及び芳香族ジイソシアナートを含む。10

好みのジイソシアナートを、メチレンジフェニルジイソシアナート、メチレンシクロヘキサンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、ブタンジイソシアナート及びヘキシルジイソシアナートから選択する。いうまでもなく、これらのジイソシアナートを単独で又は2若しくはそれより多いジイソシアナートの混合物の形で使用することができる。

本発明に従う組成物の弾性のあるカチオン性ポリウレタンは、本発明に従って使用する組成物に必ず存在する単位(a1)、(a2)及び(b)に加えて、活性水素を含む少なくとも二つの官能基を含むノニオン性モノマー化合物から誘導する単位(a3)をある程度の量含むことができる。20

これらの単位(a3)を、例えばネオペンチルグリコール、ヘキサエチレングリコール又はアミノエタノールから誘導する。20

【0014】

上記のカチオン性ポリウレタンの粘弾性を特徴付ける物理的パラメーターはその引っ張り回復である。このパラメーター及びその定義を記載している特許出願FR2815350の部分を、それに言及することによって本特許出願に取り込む。本発明に従う組成物の弾性のあるカチオン性ポリウレタンは好みには、特許出願FR2815350の条件下で測定して5%～95%、特に20%～90%、理想的には35%～85%の即時回復(Ri)を有する。

単位(a2)を形成するノニオン性ポリマー及び本発明のカチオン性ポリウレタンガラス転移温度(Tg)を、ASTM standard D3418-97に従って示差熱量分析(DSC、示差走査熱量計)によって測定する。30

弾性のあるカチオン性ポリウレタンは好みには少なくとも二つのガラス転移温度を有し、これらの少なくとも一つは10より低く、好みには0より低く、より好みには-10より低く、少なくとも他方の一つは室温(20)に等しいかそれより高い。

【0015】

ポリウレタンの即時回復、及びその結果として得られる粘弾性特性は、種々のモノマー単位(a1)、(a2)、(a3)及び(b)の量に依存する。

単位(a1)の量は、ケラチン物質に対して良好な親和性をポリマーに生じさせる正の荷電をポリマーに与えるのに十分でなければならない。単位(a2)はポリウレタンが10より低い少なくとも一つのガラス転移温度を有し、かつもろいフィルムを形成しないために十分な質量で存在しなければならない。40

一般に、ポリマーの全質量に対して、単位(a1)は1質量%～90質量%、好みには5質量%～60質量%存在し、単位(a2)は10質量%～80質量%、好みには40質量%～70質量%存在し、かつ単位(a3)は0～50質量%、好みには0～30質量%存在する。

単位(b)は、単位(a1)、(a2)及び(a3)の合計に対して本質的に化学量論量で存在する。特に、高分子量のポリウレタンを製造する場合、多数のイソシアナート官能基を想定し、この数は事実上活性水素を含む官能基の数に等しい。当業者は、一方又は他方の型の官能基を過剰に選択して分子量を所望の値に調節する方法を承知している。50

本発明に従う化粧組成物は、弾性のあるカチオン性ポリウレタンを好ましくは、組成物の全質量に対して、0.1質量%～20質量%、好ましくは0.5質量%～12質量%の量で含む。

【0016】

本発明に従う固定化粧組成物はさらに以下から選択する少なくとも一つの添加物を含むことができる：他の弾性のあるカチオン性の非-ポリウレタン固定ポリマー（追加の固定ポリマー）、可溶性の、分散したか又はミクロ分散した形態のシリコーン、増粘ポリマー、ノニオン性、アニオン性、カチオン性及び両性界面活性剤、セラミド及びシュードセラミド、パンテノールを含むビタミン及びプロビタミン、植物油、動物油、無機油及び合成油、セラミド及びシュードセラミド以外のワックス、水溶性及び脂溶性の、シリコーン又は非-シリコーン日焼け止め剤、グリセロール、持続的又は一時的染料、真珠光沢剤及び不透明化剤、封鎖剤、可塑剤、可溶化剤、酸性化剤、塩基性化剤、無機増粘剤、抗酸化剤、ヒドロキシ酸、浸透剤、芳香剤、芳香剤溶解剤（解こう剤）、保存剤、腐食防止剤及び処置用活性剤。

これらの添加物は本発明に従う化粧組成物中に、化粧組成物の全質量に対して、0～20質量%の範囲の量で存在する。

当業者は、任意の添加物及びその量を注意して選択して、本発明の組成物の特性を損なわないようとするであろう。

【0017】

有利には、本発明に従う組成物は、以下から選択する少なくとも一つの追加の化粧活性剤を含む：弾性のあるカチオン性ポリウレタン以外の追加の固定ポリマー、増粘ポリマー、界面活性剤及び真珠光沢剤又は不透明化剤。

従って、第1の好ましい態様に従うと、本発明に従う組成物は以下の一覧から選択する弾性のあるカチオン性ポリウレタン以外の少なくとも一つの追加の固定ポリマーを含む。

カルボキシル基を含むアニオン性の固定ポリマー、例えば：

A) アクリル酸又はメタクリル酸ホモ-又はコポリマー、又はこれらの塩、特にアライドコロイド（Allied Colloid）社によりVersicol（登録商標）E又はKの名称で市販されている製品、及びBASF社によるUltrahold（登録商標）、アクリル酸とアクリルアミドのコポリマー、ポリヒドロキカルボン酸のナトリウム塩；

【0018】

B) アクリル酸又はメタクリル酸とモノエチレン系モノマー、例えばエチレン、スチレン、ビニルエステル、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとのコポリマーであって、ポリエチレングリコールのようなポリアルキレングリコールにグラフトしていくてもよく、架橋していくてもよいもの。これらのポリマーは特にフランス特許1 222 944及びドイツ特許出願2 330 956に記載されており、この型のコポリマーは、ルクセンブルク特許出願7 5370及び7 5371に特に記載されているように、N-アルキル化した及び/又はヒドロキシアルキル化したアクリルアミド単位をその鎖中に含んでもよい。また、アクリル酸とC₁～C₄アルキルメタクリレートのコポリマー及びビニルピロリドン、アクリル酸及びC₁～C₂₀アルキル、例えばラウリルのメタクリレートのターポリマー、例えばISP社によってAcrylidone（登録商標）LMの名称で市販されている製品、及びメタクリル酸/エチルアクリレート/t-ブチルアクリレートターポリマー、例えばBASF社によりLuvimer（登録商標）100Pの名称で市販されている製品も挙げができる；

【0019】

C) クロトン酸から誘導されるコポリマー、例えば鎖中にビニルアセテート又はプロピオネート単位を含み、任意に以下の他のモノマーを含むもの：例えばアリルエステル又はメタアリルエステル、長い炭化水素をベースとする鎖、例えば少なくとも5個の炭素原子を含むものを有する直鎖又は分岐した飽和カルボン酸のビニルエーテル又はビニルエステル、これらのポリマーはグラフト化していくても又は架橋していくてもよく、又は他の-若しくは-環状カルボン酸のビニル、アリル若しくはメタアリルエステルモノマー。これ

10

20

30

40

50

らのポリマーは特にフランス特許 1 2 2 2 9 4 4 、 1 5 8 0 5 4 5 、 2 2 6 5 7 8 2 、 2 2 6 5 7 8 1 、 1 5 6 4 1 1 0 及び 2 4 3 9 7 9 8 に記載されている。この群に含まれる市販製品はナショナル スターチ (National Starch) 社が市販する樹脂 2 8 - 2 9 - 3 0 である；

【 0 0 2 0 】

D) 以下から選択する C₄ ~ C₈ モノ不飽和カルボン酸又は無水物から誘導するコポリマー：

- 以下を含むコポリマー：(i) 一又は複数のマレイン酸、フマル酸又はイタコン酸又は無水物及び(ii) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハライド、フェニルビニル誘導体、アクリル酸及びそのエステルから選択する少なくとも一つのモノマー、これらのコポリマーの無水物官能基はモノエステル化又はモノアミデート化されていてもよい。これらのポリマーは特に米国特許第 2,047,398 号、第 2,723,248 号及び 2,102,113 号及び英國特許 GB 839 805 に記載されている。市販品は特に I S P 社により Gantrez (登録商標) AN 又は ES の名称で市販されているものである。

- 以下を含むコポリマー：(i) 一又は複数のマレイン酸、シトラコン酸又はイタコン酸無水物単位、及び(ii) アリルエステル若しくはメタアリルエステルから選択する一又は複数のモノマー、これらは任意に一又は複数のアクリルアミド、メタクリルアミド、

- オレフィン、アクリルエステル又はメタクリルエステル、アクリル酸又はメタクリル酸又はビニルピロリドン基を鎖中に含み、これらのコポリマーの無水物官能基はモノエステル化又はモノアミデート化されていてもよい。

これらのポリマーは例えば本出願人のフランス特許 F R 2 3 5 0 3 8 4 及び F R 2 3 5 7 2 4 1 に記載されている；

【 0 0 2 1 】

E) カルボキシレート基を含むポリアクリルアミド、

F) スルホン基を含むポリマーはビニルスルホン、スチレンスルホン、ナフタレンスルホン又はアクリルアミドアルキルスルホン単位を含むポリマーである。

これらのポリマーを特に以下から選択することができる：

- 分子量が約 1 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であるポリビニルスルホン酸塩、不飽和コモノマー、例えばアクリル酸若しくはメタクリル酸及びこれらのエステル、アクリルアミド若しくはその誘導体、ビニルエーテル及びビニルピロリドンのコポリマー；

- ポリスチレンスルホン酸塩、例えばナトリウム塩、例えばナショナル スターチ (National Starch) により Flexan (登録商標) 130 の名称で市販されているもの。これらの化合物は特許 F R 2 1 9 8 7 1 9 に記載されている；

- ポリアクリルアミドスルホン酸塩、例えば米国特許第 4,128,631 号に記載されているもの、特にポリアクリルアミドエチルプロパンスルホン酸。

【 0 0 2 2 】

上記のアニオン性固定ポリマーのうち本発明に従って好ましいのは以下のものである：アクリル酸コポリマー、例えばアクリル酸 / エチルアクリレート / N - t - ブチルアクリルアミドターポリマー、これは B A S F 社により Ultrahold (登録商標) Strong の名称で特に市販されている、クロトン酸から誘導したコポリマー、例えばビニルアセテート / ビニル t - ブチルベンゾエート / クロトン酸ターポリマー及びクロトン酸 / ビニルアセテート / ビニルネオドデカノエートターポリマー、これはナショナル スターチ (National Starch) 社により樹脂 2 8 - 2 9 - 3 0 の名称で市販されている、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸又は無水物とビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルハライド、フェニルビニル誘導体及びアクリル酸とそのエステルとから誘導したポリマー、例えばメチルビニルエーテル / モノエステル化マレイン酸無水物コポリマー、これは例えば I S P 社により Gantrez (登録商標) の名称で市販されている、メタクリル酸とメチルメタクリレートのコポリマー、これはローム ファルマ (Rohm Pharma) 社により Eudragit (登録商標) L の名称で市販されている、メタクリル酸とエチルアクリレートのコポリマー、これは B A S F 社により Luvimer (登録商標) MAEX 又は MAE の名称で市販されている、ビニルアセテート

10

20

30

40

50

/クロトン酸コポリマー、ポリエチレングリコールでグラフトしたビニルアセテート/クロトン酸コポリマー、これはBASF社によりAristoflex(登録商標)Aの名称で市販されている。

【0023】

上記のアニオン性固定ポリマーのうち特に好ましいのは以下から選択するものである：ISP社によりGantrez(登録商標)ES 425の名称で市販されているメチルビニルエーテル/モノエステル化マレイン酸無水物コポリマー、BASF社によりUltrahold(登録商標)Strongの名称で市販されているアクリル酸/エチルアクリレート/N-t-ブチルアクリルアミドターポリマー、ローム ファルマ(Rohm Pharma)社によりEudragit(登録商標)Lの名称で市販されているメタクリル酸とメチルメタクリレートのコポリマー、ナショナル スターチ(National Starch)社により樹脂28-29-30の名称で市販されているビニルアセテート/ビニルt-ブチルベンゾエート/クロトン酸ターポリマー及びクロトン酸/ビニルアセテート/ビニルネオドデカノエートターポリマー、BASF社によりLuvimer(登録商標)MAEX又はMAEの名称で市販されているメタクリル酸とエチルアクリレートのコポリマー、ISP社によってAcrylidone(登録商標)LMの名称で市販されているビニルピロドン/アクリル酸/ラウリルメタクリレートターポリマー。

【0024】

本発明に従って使用することができる両性固定ポリマーを以下から選択することができる：ポリマー鎖中に不規則に分散された単位B及び単位Cを含むポリマー、ここでBは少なくとも一つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導された単位を意味し、かつCは一又は複数のカルボキシル基又はスルホン基を含む酸モノマーから誘導された単位を意味し、又はB及びCはカルボキシペタイン又はスルホベタイン双性イオン性モノマーから誘導する基を意味することができる；

B及びCはさらに、第1、第2、第3又は4級アミン基を含むカチオン性ポリマー鎖を意味することができ、この場合少なくとも一つのアミン基は炭化水素を主体とする基を介して結合したカルボキシル基又はスルホン基を有し、又はB及びCは、-ジカルボキシルエチレン単位を含むポリマー鎖の一部を形成し、この場合カルボキシル基の一つが一又は複数の第1又は第2アミン基を含むポリアミンと反応するようになっている。

【0025】

先の定義に対応する両性固定ポリマーのうちより好ましいものを以下のポリマーから選択する：

(1)カルボキシル基を有するビニル化合物、例えば特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、-クロロアクリル酸から誘導したモノマーと、少なくとも一つの塩基性原子を含む置換ビニル化合物、例えば特にジアルキルアミノアルキルメタクリレート及びアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及び-アクリルアミドから誘導した塩基性モノマーとの共重合によって得られるポリマー。これらの化合物は米国特許第3,836,537号に記載されている。

【0026】

(2)以下から誘導する単位を含むポリマー：

a)窒素原子をアルキル基で置換したアクリルアミド及びメタクリルアミドから選択する少なくとも一つのモノマー、

b)一又は複数の反応性カルボキシル基を含む少なくとも一つの酸性コモノマー、及び

c)少なくとも一つの塩基性コモノマー、例えば第1、第2、第3及び4級アミン置換基を含むアクリル酸及びメタクリル酸のエステル並びにジメチルアミノエチルメタクリレートのジメチルスルフェート又はジエチルスルフェートによる4級化生成物。

【0027】

N-置換アクリルアミド又はメタクリルアミドのうち本発明に従うより好ましいのは以下のものである：アルキル基が2~12の炭素原子を含む化合物、特にN-エチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド及び対応

するメタクリルアミド。

酸性コモノマーを特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸並びにマレイン酸若しくはフマル酸又は無水物の1~4の炭素原子を有するアルキルモノエステルから選択する。

好みの塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル及びN-t-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

CTFA(4版、1991年)名がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマーであるコポリマー、例えばナショナル スターチ(National Starch)社によりAmphomer(登録商標)又はLovocryl(登録商標)47の名称で市販されている製品を特に使用する。

【0028】

(3)以下の一般式のポリアミノアミドから部分的に又は全体として誘導した架橋しかつアシル化したポリアミノアミド:

【化2】

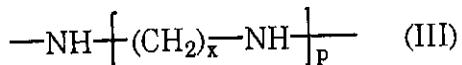


式中、R₁₀は、飽和ジカルボン酸、エチレン系二重結合を含むモノ-又はジカルボキシル脂肪酸、これらの酸の1~6の炭素原子を有する低級アルカノールとのエステルから誘導する2価の基、又はこれらのいずれかの酸のビス(第1)又はビス(第2)アミンへの付加から誘導する基を表し、Zはビス(第1)、モノ-又はビス(第2)ポリアルキレン-ポリアミンから誘導する基を意味し、好みの基を表す:

【0029】

a) 60~100モル%の比率の以下の基:

【化3】



式中、x=2かつp=2又はx=3かつp=2

この基はジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン又はジプロピレントリアミンから誘導され;

b) 0~40モル%の比率の上記の基(III)

式中、x=2かつp=1であり、これはエチレンジアミンから誘導され、又は以下のピペラジンから誘導される基:

【化4】



c) 0~20モル%の比率の-NH(CH₂)₆-NH-基、これはヘキサメチレンジアミンから誘導され、

これらのポリアミノアミドは、エピハロヒドリン、ジエポキシド、ジ無水物及びビス-不飽和誘導体から選択する2官能性架橋剤の付加反応によって架橋され、この場合ポリアミノアミドのアミン基当たり0.025~0.35モルの架橋剤が使用され、かつアクリル酸、クロロ酢酸又はアルカンスルトン又はこれらの塩の作用によってアシル化される。

【0030】

飽和カルボン酸を好みの以下から選択する: 6~10の炭素原子を有する酸、例えばアジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、及び2,4,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、エチレン系二重結合を含む酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸。

アシル化で使用するアルカンスルトンは好みの、プロパンスルトン又はブタンスル

10

20

30

40

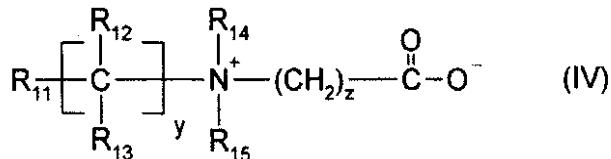
50

トンであり、アシル化剤の塩は好ましくはナトリウム又はカリウム塩である。

【0031】

(4) 以下の式の双性イオン性単位を含むポリマー:

【化5】



式中、 R_{11} は重合可能な不飽和基、例えばアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド又はメタクリルアミド基を意味し、 y 及び z は 1 ~ 3 の整数を表し、 R_{12} 及び R_{13} は水素原子、メチル、エチル又はプロピル基を表し、 R_{14} 及び R_{15} は水素原子又はアルキル基を表し、この場合 R_{14} と R_{15} における炭素原子の総数は 10 を超えない。

【0032】

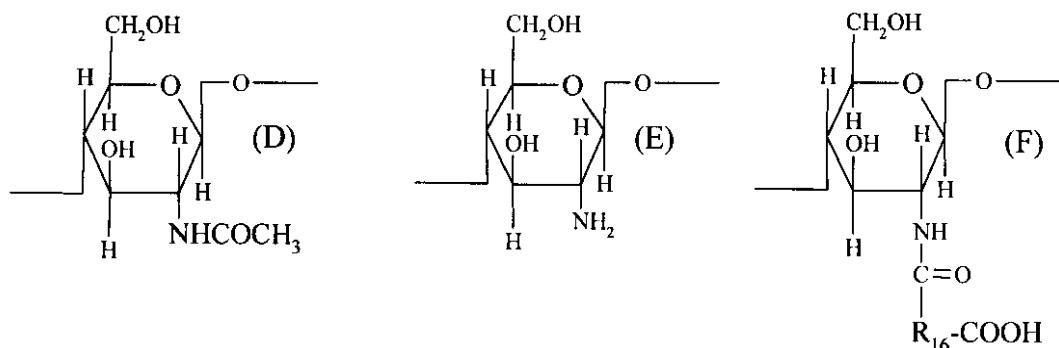
これらの単位を含むポリマーはさらに非-双性イオン性モノマーから誘導する単位、例えばジメチル-若しくはジエチルアミノエチルアクリレート若しくはメタクリレート又はアルキルアクリレート若しくはメタクリレート、アクリルアミド若しくはメタクリルアミド又はビニルアセテートを含むことができる。

例として、メチルメタクリレート/メチルジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリレートコポリマーを挙げることができる。

【0033】

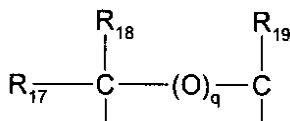
(5) 以下の式に相当するモノマー単位を含むキトサンを主体とするポリマー:

【化6】



単位 (D) は 0 ~ 30 % の比率で、単位 (E) は 5 ~ 50 % の比率で、かつ単位 (F) は 30 % ~ 90 % の比率で存在し、単位 (F) において R_{16} は以下の式を表し、

【化7】



式中、 $q = 0$ の場合、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} は、同一又は異なってもよく、それぞれ水素原子、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、モノアルキルアミン残基又はジアルキルアミン残基を表し、これらは一又は複数の窒素原子で中断されていてもよく、かつ / 又は一又は複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン基、アルキルチオ基であってアルキル基がアミノ残基を有する基で置換されていてもよく、この場合には、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} の少なくとも一つが水素原子であり;

又は、 $q = 1$ の場合、 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{19} はそれぞれ水素原子を表し、並びにこれらの化合物と塩基又は酸とで形成した塩。

【0034】

(6) 一般式 (V) に相当するポリマーであって例えばフランス特許 1 400 366

10

20

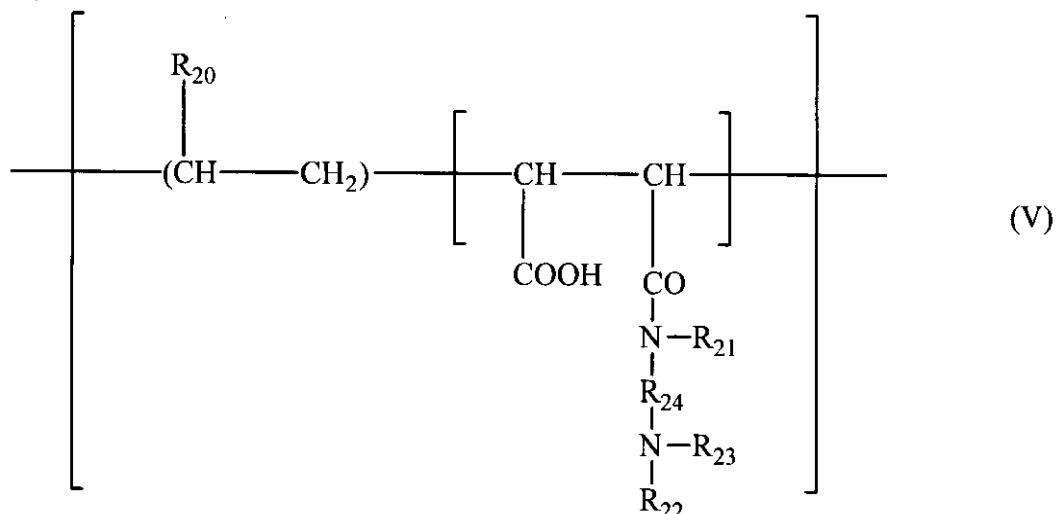
30

40

50

に記載されているもの：

【化8】



10

式中、R₂₀は水素原子、C₁₋₆H₃O、C₁₋₆H₂O又はフェニル基を表し、R₂₁は水素原子又は低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを意味し、R₂₂は水素原子又はC₁₋₆低級アルキル基、例えばメチル又はエチルを意味し、R₂₃はC₁₋₆低級アルキル基、例えばメチル又はエチル又は以下の式に相当する基を意味し：-R₂₄-N(R₂₂)₂、式中R₂₄は-C₁₋₆H₂-C₁₋₆H₂-、-C₁₋₆H₂-C₁₋₆H₂-又は-C₁₋₆H₂-C₁₋₆H(C₁₋₆H₃)-基を表し、R₂₂は上記の意味を有する。

20

【0035】

(7) キトサンのN-カルボキシアルキル化から誘導するポリマー、例えばN-カルボキシメチルキトサン又はN-カルボキシブチルキトサン。

【0036】

(8) 以下から選択する-D-X-D-X-型の両性ポリマー：

a) 以下の式の少なくとも一つの単位を含む化合物に対するクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムの作用によって得られたポリマー：

-D-X-D-X-D- (VI)

30

式中Dは以下の基を意味し、

【化9】



かつ、Xは符号E又はE'を意味し、E又はE'は同一又は異なってもよく、7までの炭素原子を主鎖中に含む直鎖又は分岐した鎖を有するアルキレン基である2価の基を意味し、アルキレン基は未置換又はヒドロキシル基で置換され、かつ酸素、窒素及び硫黄に加えて1~3の芳香族及び/又はヘテロ環を含んでもよく；酸素、窒素及び硫黄原子はエーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン又はアルケニルアミン基、ヒドロキシル、ベンジルアミン、アミンオキシド、4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル及び/又はウレタン基の形態にある。

40

【0037】

b) 以下の式のポリマー：

-D-X-D-X- (VI')

式中、Dは以下の基を表し、

【化10】



Xは符号E又はE'を意味し、少なくとも一度はE'を意味し；Eは上記の意味を有し、E'は主鎖中に7までの炭素原子を有する直鎖又は分岐した鎖を有するアルキレン基である2価の基であり、この基は未置換であるか又は一又は複数のヒドロキシル基で置換されかつ一又は複数の窒素原子を含み、該窒素原子は酸素原子で中断されてもよいアルキル鎖で置換され、かつ一又は複数のカルボキシル基又は一又は複数のヒドロキシル官能基を必ず含み、かつクロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応によりベタイン化している。

10

【0038】

(9) (C₁~C₅) アルキルビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマーであって、N,N-ジアルキルアミノアルキルアミン、例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアミンによるセミアミド化又はN,N-ジアルキルアミノアルカノールによるセミエステル化によって部分的に変性されているもの。これらのコポリマーはさらに他のビニルコモノマー、例えばビニルラクタムを含むことができる。

【0039】

上記の両性固定ポリマーのうち、本発明に従って最も好ましいのは以下のものである：群(3)のもの、例えばCTFA名がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、例えばナショナルスターチ(National Starch)社によりAmphomer(登録商標)、Amphomer(登録商標)LV 71又はLovocryl(登録商標)47の名称で市販されている製品、及び群(4)のもの、例えばメチルメタアクリレート/メチルジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリレートのコポリマー。

20

【0040】

本発明に従って使用することができるノニオン性の固定ポリマーを例えば以下から選択する：

- ポリアルキルオキサゾリン；
- 酢酸ビニルホモポリマー；
- 酢酸ビニルとアクリル系エステルとのコポリマー；
- 酢酸ビニルとエチレンとのコポリマー；
- 酢酸ビニルとマレイン酸エステル、例えばジブチルマレートとのコポリマー；
- アクリル系エステルのコポリマー、例えばアルキルアクリレートとアルキルメタクリレートとのコポリマー、例えばロームアンドハース(Rohm & Haas)社によりPrimal(登録商標)AC-261K及びEudragit(登録商標)NE 30Dの名称で市販されている製品、BASF社により8845の名称で市販されている製品、又はヘキスト(Hoechst)社によりAppretan(登録商標)N9212の名称で市販されている製品；

30

【0041】

- アクリロニトリルと例えばブタジエン及びアルキル(メタ)アクリレートから選択するノニオン性モノマーとのコポリマー；ロームアンドハース(Rohm & Haas)社によりCJ 0601Bの名称で市販されている製品を挙げることができる；

40

- スチレンホモポリマー；

- スチレンとアルキル(メタ)アクリレートとのコポリマー、例えばヘキスト(Hoechst)社によりMowilith(登録商標)LDM 6911、Mowilith(登録商標)DM 611及びMowilith(登録商標)LDM 6070の名称で市販されている製品、及びローン-プーラン(Rhone-Poulenc)社によりRhodopas(登録商標)SD 215及びRhodopas(登録商標)DS 910の名称で市販されている製品；

50

- スチレン、アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレートとのコポリマー；
- スチレンとブタジエンとのコポリマー；

- スチレン、ブタジエン及びビニルピリジンとのコポリマー；
- アルキルアクリレートとウレタンとのコポリマー；
- ポリアミド；
- ビニルラクタムホモポリマー及びコポリマー。

上記ノニオン性ポリマーのアルキル基は好ましくは1～6の炭素原子を含む。

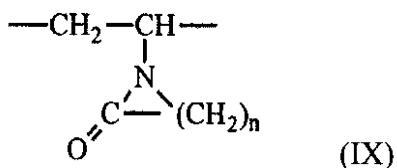
【0042】

本発明に従うと、ビニルラクタム単位を含むノニオン性の固定ポリマーは、以下に記載されているものであることができる：米国特許第3,770,683号、第3,929,735号、第4,521,504号、第5,158,762号及び第5,506,315号及び特許出願WO 94/121148、WO 96/06592及びWO 96/10593。これらは粉末の形態又は溶液若しくは懸濁物の形態にあってもよい。 10

【0043】

ビニルラクタム単位を含むホモポリマー又はコポリマーは式(IX)の単位を含む：

【化11】



式中、nは独立に3、4又は4である。 20

ビニルラクタム単位を含むポリマーの数平均分子量は一般に約5000より大きく、好ましくは約10,000～1,000,000、より好ましくは約10,000～100,000である。

これらの固定ポリマーのうち、以下を挙げることができる：ポリビニルピロリドン、例えばBASF社によりLuviskol（登録商標）K30の名称で市販されているもの；ポリビニルカプロラクタム、例えばBASF社によりLuviskol（登録商標）Plusの名称で市販されているもの；ポリ（ビニルピロリドン／ビニルアセテート）コポリマー、例えばISP社によりPVPVA（登録商標）S630Lの名称で市販されているもの；BASF社によるLuviskol（登録商標）VA 73、VA 64、VA 55、VA 37及びVA 28；及びポリ（ビニルピロリドン／ビニルアセテート／ビニルプロピオネート）ターポリマー、例えばBASF社によりLuviskol（登録商標）VAP 343の名称で市販されているもの。 30

【0044】

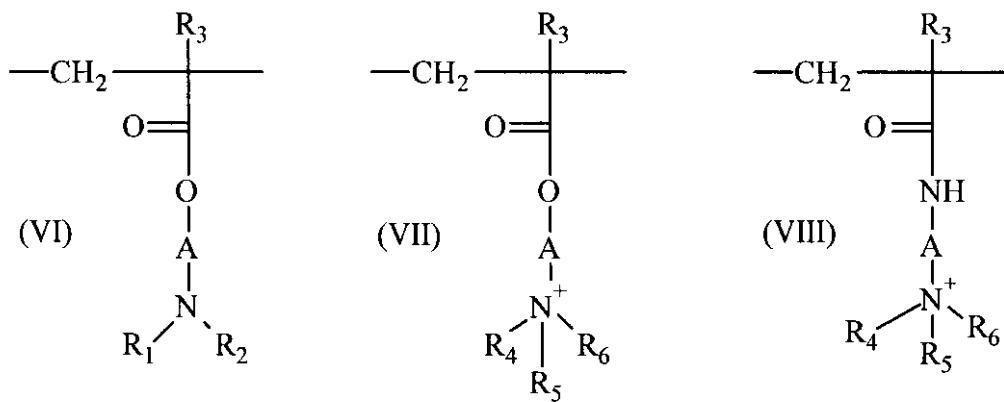
カチオン性のフィルム形成性ポリマーも使用することができる；これらを好ましくは以下から選択する：ポリマー鎖の部分を形成する第1、第2、第3及び／又は4級アミン基を含み、又は該鎖に直接結合するこれらのアミン基を含むポリマーであって、数平均分子量が500～約5,000,000、好ましくは1000～3,000,000であるポリマー。

【0045】

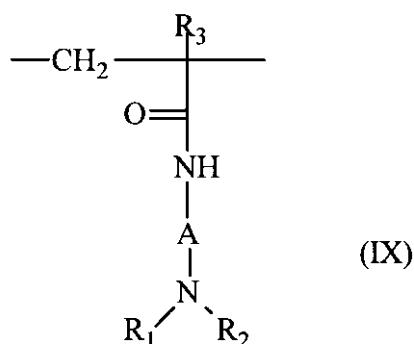
これらのポリマーのうち、特に以下のカチオン性ポリマーを挙げることができる：

（1）アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル又はアミドから誘導するホモポリマー又はコポリマーであって、以下の式(VI)、(VII)、(VIII)又は(IX)の単位を少なくとも一つ含むもの： 40

【化12】



10



20

式中：

 R_3 は水素原子又は基 C_1H_3 を意味し； A は 1 ~ 6 の炭素原子、好ましくは 2 又は 3 の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基、又は 1 ~ 4 の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基を表し； R_4 、 R_5 及び R_6 は、同一又は異なってもよく、1 ~ 18 の炭素原子を含むアルキル基又はベンジル基を表し、アルキル基は好ましくは 1 ~ 6 の炭素原子を含み； R_1 及び R_2 は、同一又は異なってもよく、それぞれ水素原子又は 1 ~ 6 の炭素原子を含むアルキル基を表し、好ましくはメチル又はエチルであり； X^- は無機酸又は有機酸から誘導するアニオン、例えばメトスルフェートアニオン又はハライド、例えばクロリド又はプロミドを意味する。

【0046】

群(1)のポリマーはさらに以下の群から選択することができるコモノマーから誘導する一又は複数の単位を含むことができる：アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、低級(C_{1-4})アルキル基で窒素原子を置換したアクリルアミド及びメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸又はこれらのエステル、ビニルラクタム、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、及びビニルエステル。

【0047】

従って、群(1)のコポリマーのうち以下を挙げることができる：

- ジメチルスルフェート又はジメチルハライドで4級化したジメチルアミノエチルメタクリレートとアクリルアミドとのコポリマー、例えばハーキュリーズ(Hercules)社によりHercoflocの名称で市販されている製品、

- アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー、これは例えば特許出願 E P - A - 0 8 0 9 7 6 に記載され、チバガイギ

40

50

- (Ciba Geigy) 社によりBina Quat P 100の名称で市販されている、

- アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルフェートとのコポリマー、例えばハーキュリーズ (Hercules) 社によりRetenの名称で市販されている製品、

【0048】

- 4級化したか又は4級化していないビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はメタクリレートコポリマー、例えばISP社により“Gafquat”の名称で市販されている製品、例えば“Gafquat 734”又は“Gafquat 755”、又は“Copolymer 845、958及び937”として知られている製品。これらのポリマーはフランス特許2077143及び2393573に詳細に記載されている、

- ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンターポリマー、例えばISP社によりGaffix VC 713の名称で市販されている製品、

- ビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピルジメチルアミンコポリマー、特にISP社によりStyleze CC 10の名称で市販されているもの、

- 4級化したビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドコポリマー、例えばISP社により“Gafquat HS 100”的名称で市販されている製品。

【0049】

(2) 4級アンモニウム基を含むセルロースエーテル誘導体、これらはフランス特許1492597に記載されており、特にユニオン カーバイド社 (Union Carbide Corporation) により“JR”(JR 400、JR 125及びJR 30M)又は“LR”(LR 400又はLR 30M)の名称で市販されているポリマー。これらのポリマーはCTFA辞書でトリメチルアンモニウム基で置換したエポキシドと反応させたヒドロキシエチルセルロースの4級アンモニウム塩として規定されている。

(3) カチオン性セルロース誘導体、例えばセルロースのコポリマー又は水溶性の4級アンモニウムモノマーでグラフトしたセルロース誘導体であって、特に米国特許第4,131,576号に記載されているもの、例えばヒドロキシアルキセルロース、例えばヒドロキシメチル-、ヒドロキシエチル-又はヒドロキシプロピルセルロースであって特にメタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアリルアンモニウム塩でグラフトされたもの。

この定義に相当する市販製品は、特にナショナル スターチ (National Starch) 社により“Celquat L 200”及び“Celquat H 100”的名称で市販されている製品である。

【0050】

(4) 特に米国特許第3,589,578号及び4,031,307号に記載されているカチオン性多糖類、例えばカチオン性のトリアルキルアンモニウム基を含むグアガム。例えば、2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムの塩(例えばクロリド)を使用して変性したグアガム。

これらの製品はメイホール (Meyhall) 社によりJaguar C 13S、Jaguar C 15、Jaguar C 17及びJaguar C 162の商品名で特に市販されている。

(5) 直鎖又は分岐した鎖を含み、酸素、イオウ若しくは窒素原子で中断されていてもよく、又は芳香族若しくはヘテロ環で中断されていてもよい2価のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基及びピペラジニル単位から成るポリマー、及びこれらのポリマーの酸化及び/又は4級化生成物。これらのポリマーは特にフランス特許2162025及び2280361に記載されている。

【0051】

(6) 特に酸性化合物とポリアミンとの重縮合によって製造した水溶性ポリアミノアミド；これらのポリアミノアミドを以下のもので架橋することができ：エピハロヒドリン、ジエポキシド、ジ無水物、不飽和ジ無水物、ビス-不飽和誘導体、ビス-ハロヒドリン、ビス-アゼチジニウム、ビス-ハロアシルジアミン、ビス-アルキルハライド又は以下のものと反応性である2官能性化合物の反応から得られたオリゴマー：ビス-ハロヒドリン、ビス-アゼチジニウム、ビス-ハロアシルジアミン、ビス-アルキルハライド、エピハ

10

20

30

40

50

ロヒドリン、ジエポキシド又はビス-不飽和誘導体；架橋剤をポリアミノアミドのアミン基当たり0.025~0.35モルの範囲の割合で使用し；これらのポリアミノアミドをアルキル化することができ、一又は複数の第3アミン官能基をこれらが含む場合には、これらを4級化することができる。これらのポリマーは特にフランス特許2252840及び2368508に記載されている。

【0052】

(7) ポリアルキレンポリアミンとポリカルボン酸との縮合及びそれに引き続く2官能性剤とのアルキル化によって得られたポリアミノアミド誘導体。例えば以下を挙げることができる：アジピン酸/ジアルキルアミノヒドロキシアルキルジアルキレントリアミンポリマー、ここでアルキル基が1~4の炭素原子を含み、好ましくはメチル、エチル又はプロピルを意味するもの。これらのポリマーはフランス特許1583363に特に記載されている。

これらの誘導体のうち、特にアジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル/ジエチレントリアミンポリマーを挙げることができ、これはサンド(Sandoz)社がCartaretine F、F4又はF8の名称で市販している。

【0053】

(8) 2つの第1アミン基と少なくとも一つの第2アミン基を含むポリアルキレンポリアミンと、ジグリコール酸及び3~8の炭素原子を有する飽和脂肪族ジカルボン酸との反応から得られたポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸とのモル比は、0.8:1~1.4:1であり；この反応から得られたポリアミノアミドをエピクロロヒドリンと、ポリアミノアミドの第2アミン基に対するエピクロロヒドリンのモル比で、0.5:1~1.8:1のモル比で反応させる。これらのポリマーは特に米国特許第3,227,615号及び第2,961,347号に記載されている。

この型のポリマーは、ハーキュリーズ(Hercules)社によりHercisett 57の名称で、又はアジピン酸/エポキシプロリル/ジエチレントリアミンコポリマーの場合には(Hercules)社によりPD 170又はDelsette 101名称で市販されている。

【0054】

(9) ビニルピロリドンとビニルイミダゾールとの4級ポリマー、例えばBASF社によりLuviquat FC 905、FC 550及びFC 370の名称で市販されている製品。

本発明の趣旨に沿って使用することができる他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を含むポリマー、ポリアミンとエピクロロヒドリンとの縮合物、4級ポリウレイレン及びキチン誘導体である。

【0055】

本発明において、シリコーングラフト化物を含む炭化水素を主体とするポリマー及び炭化水素を主体とするグラフト化物を含むシリコーンを、固定ポリマーとして使用することができる。さらに、弾性のあるカチオン性ポリウレタン以外のポリウレタンを使用することができる。これらのそれぞれの化合物はノニオン性、カチオン性、アニオン性又は両性であることができる。

本発明で使用することができる固定ポリウレタンはさらに有利には、少なくとも一つのポリシロキサンブロック及びそれをベースとする繰り返し単位、例えば以下の式(VII)に対応する繰り返し単位を含む：



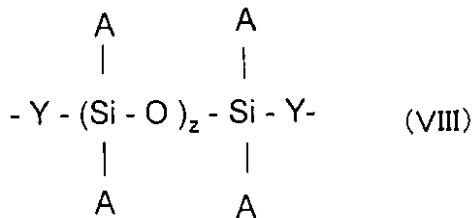
式中

- P はポリシロキサンセグメントであり、かつ
- R は、芳香族、C₁~C₂₀脂肪族又はC₁~C₂₀脂環式型のアルキレン基から選択する2価の基であり、これらの基は置換されていても未置換であってもよい。

【0056】

有利には、ポリシロキサンセグメント P は以下の式(VIII)に相当する：

【化13】



式中：

- 基 A は、同一又は異なってもよく、これを第 1 にエチレン系不飽和を含まないか実質的に含まない $C_1 \sim C_{20}$ の 1 価の炭化水素を主体とする基から選択し、第 2 に芳香族から選択し、10

- Y は 2 価の炭化水素を主体とする基を表し、かつ
- z はポリシリコサンセグメントの平均分子量が 300 ~ 10,000 となるように選択した整数を表す。

一般に、2 価の基 Y を式 $-\text{(CH}_2\text{)}_a-$ のアルキレン基から選択し、式中 a は 1 ~ 10 であることができる整数を表す。

基 A を以下から選択することができる：アルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル及びオクタデシル基；シクロアルキル基、特にシクロヘキシル基；アリール基、特にフェニル及びナフチル；アリールアルキル基、特にベンジル及びフェニルエチル、及びさらにトリル及びキシリル基。20

【0057】

特に挙げることができる固定ポリウレタンの例は以下を含む：ジメチロールプロピオン酸 / イソホロンジイソシアナート / ネオペンチルグリコール / ポリエステルジオールコポリマー (INC1名でポリウレタン-1 としても公知である)、これは BASF 社により Luviset (登録商標) PUR の名称で市販されている、及びジメチロールプロピオン酸 / イソホロンジイソシアナート / ネオペンチルグリコール / ポリエステルジオール / シリコーンジアミンコポリマー (INC1名でポリウレタン-6 としても公知である)、これは BASF 社により Luviset (登録商標) Si PUR A として市販されている。30

本発明に従う組成物中の追加の固定ポリマーの濃度は、組成物の全質量に対して、0.5 質量 % ~ 10 質量 %、好ましくは 0.1 質量 % ~ 5 質量 %、より好ましくは 0.2 質量 % ~ 3 質量 % である。

【0058】

第 2 の好ましい態様に従うと、本発明に従う組成物はさらに少なくとも一つの増粘ポリマー、“レオロジー調節剤”としても知られているものを含む。

レオロジー調節剤を以下から選択することができる：脂肪酸アミド (ココナツジエタノールアミド又はモノエタノールアミド、又はカルボン酸アルキルエーテルのオキシエチレン化したモノエタノールアミド)、セルロースを主体とする増粘剤 (ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース又はカルボキシメチルセルロース)、グアガム及びその誘導体 (ヒドロキシプロピルグア)、微生物起源のガム (キサンタンガム、スクレログルカンガム)、アクリル酸又はアクリルアミドプロパンスルホン酸の架橋したホモポリマー、及び以下に記載する会合性増粘ポリマー。40

【0059】

これらの会合性ポリマーは、水性媒体中で水溶性であり、相互に又は他の分子と可逆的に結合することができる。

これらの化学構造は、親水性領域と少なくとも一つの脂肪鎖に特徴付けられる疎水性領域とを含む。

会合性ポリマーは、アニオン性、カチオン性、両性、又は好ましくはノニオン性の型であることができる。

10

20

30

40

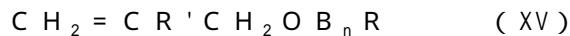
50

これらの濃度は、本発明に従う組成物の全質量に対して、約0.01質量%～10質量%、好ましくは0.1質量%～5質量%の範囲であることができる。

【0060】

アニオン型の会合性ポリマーのうち挙げることができるのは以下のものである：

- (I) 少なくとも一つの親水性単位と少なくとも一つの脂肪鎖アリルエーテル単位を含むもの、より詳細には、その親水性単位がエチレン系の不飽和アニオン性モノマーより詳細には、ビニルカルボン酸、最も詳細にはアクリル酸及びメタクリル酸又はこれらの混合物から成り、脂肪鎖アリルエーテル単位が以下の式(XV)のモノマーに相当するものである：



10

式中、R'はH又はCH₃を意味し、Bはエチレンオキシ基を意味し、nは0であり又は1～100の整数を意味し、Rは8～30の炭素原子、好ましくは10～24の炭素原子、より詳細には12～18の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル、アリール、アルキルアリール及びシクロアルキル基を意味する。特に好ましい式(XV)の単位はR'がHを意味し、nが10に等しくかつRがステアリル(C₁₈)基を意味する単位である。

【0061】

この型のアニオン性の会合性ポリマーは特許EP-0216479に記載されており、乳化重合法によって製造される。

これらのアニオン性の会合性ポリマーのうち本発明に従って特に好ましいのは、20質量%～60質量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、5質量%～60質量%の低級アルキル(メタ)アクリレート、2質量%～50質量%の式(XV)の脂肪鎖アリルエーテル、及び0質量%～1質量%の架橋剤から製造するポリマーであり、該架橋剤は周知の共重合性不飽和ポリエチレン系モノマー、例えばジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ポリ(エチレン)グリコールジメタクリレート又はメチレンビスアクリルアミドである。

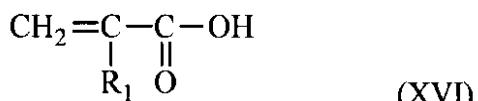
後者のポリマーのうち最も好ましいのは、メタクリル酸、エチルアクリレート及びポリエチレングリコール(10EO)ステアリルアルコールエーテル(Steareth-10)の架橋したターポリマーであり、特にこれらはアライドコロイド(Allied Colloids)社によりSalcare SC 80(登録商標)及びSalcare SC 90(登録商標)の名称で市販されており、これらはメタクリル酸、エチルアクリレート及びsteareth-10アリルエーテル(40/50/10)の架橋したターポリマーの30%水性エマルションである。

【0062】

- (II) 不飽和オレフィン系カルボン酸型の親水性単位を少なくとも一つと、不飽和カルボン酸型の(C₁₀～C₃₀)アルキルエステルの疎水性単位を少なくとも一つ含むもの。

好ましくはこれらのポリマーを、不飽和オレフィン系カルボン酸の親水性単位が以下の式(XVI)のモノマーに相当するものから選択する：

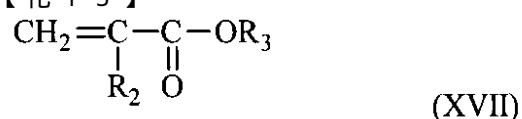
【化14】



40

式中、R₁はH、CH₃、又はC₂H₅を意味し、すなわちアクリル酸、メタクリル酸、又はエタクリル酸単位を意味し、この場合不飽和カルボン酸型の(C₁₀～C₃₀)アルキルエステル疎水性単位は以下の式(XVII)のモノマーに相当する：

【化15】



50

式中、 R_2 はH又は CH_3 又は C_2H_5 （すなわちアクリレート、メタクリレート又はエタクリレート単位）を意味し、好ましくはH（アクリレート単位）又は CH_3 （メタクリレート単位）を意味し、 R_3 は $C_{10} \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_{12} \sim C_{22}$ アルキル基を意味する。

本発明に従う不飽和カルボン酸の（ $C_{10} \sim C_{30}$ ）アルキルエステルは例えば以下を含む：ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート及びドデシルアクリレート、及び対応するメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート及びドデシルメタクリレート。

【0063】

この型のアニオン性ポリマーは例えば米国特許第3,915,921号及び第4,509,949号に記載されており、これらに従って製造する。

この型のアニオン性会合性ポリマーのうち特に使用されるのは以下を含むモノマー混合物から製造するポリマーである：

（i）必須のアクリル酸、

（ii）上記の式（XVII）のエステルにおいて R_2 がH又は CH_3 を意味し、 R_3 が12～22の炭素原子を含むアルキル基を意味し、及び

（iii）架橋剤、これは周知の共重合性の不飽和ポリエチレン系モノマーであり、例えばジアリルフタレート、アリル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、（ポリ）エチレングリコールジメタクリレート及びメチレンビスアクリルアミドである。

【0064】

この型のアニオン性の会合性ポリマーのうち特に使用されるのは、9.5質量%～60質量%のアクリル酸（親水性単位）、4質量%～40質量%の $C_{10} \sim C_{30}$ アルキルアクリレート（疎水性単位）及び0質量%～6質量%の架橋性重合性モノマーから成るもの、又は9.8質量%～9.6質量%のアクリル酸（親水性単位）、1質量%～4質量%の $C_{10} \sim C_{30}$ アルキルアクリレート（疎水性単位）及び0.1質量%～0.6質量%の架橋性重合性モノマー、たとえば先に記載したものから成るものである。

上記のポリマーのうち、本発明に従って特に好ましいものは、グッドリッチ（Goodrich）社により商品名Pemulen TR1（登録商標）、Pemulen TR2（登録商標）及びCarbopol 1382（登録商標）で市販されている製品、より好ましいのはPemulen TR1（登録商標）であり、SEPPIC社によりCoatex SX（登録商標）の名称で市販されている製品である。

【0065】

- (III) マレイン酸無水物 / $C_{30} \sim C_{38}$ - オレフィン / アルキルマレートターポリマー、例えば製品（マレイン酸無水物 / $C_{30} \sim C_{38}$ - オレフィン / イソプロピルマレートコポリマー）、これはニューフェース テクノロジーズ（Newphase Technologies）社によりPerforma V 1608（登録商標）の名称で市販されている。

【0066】

- (IV) 以下を含むアクリル系ターポリマー：

(a) , - モノエチレン系不飽和を含む約20質量%～70質量%のカルボン酸、
(b) (a) 以外の , - モノエチレン系不飽和を含む約20質量%～80質量%の非-界面活性剤モノマー、

(c) 一水酸基を有する界面活性剤とモノエチレン系不飽和を含むモノイソシアナートとの反応生成物であるノニオン性モノウレタンの約0.5質量%～60質量%。

これらは例えば特許出願EP-A-0 173 109に記載されており、より詳細には例3に記載されたターポリマーであり、すなわちメタクリル酸/メチルアクリレート/ベヘニルアルコールジメチル-メタ-イソプロペニルベンジルイソシアナートエトキシル化(40EO)ターポリマーの水性25%分散物である。

【0067】

- (V) , - モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸モノマー及び , - モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸とオキシアルキレン化した脂肪アルコールとのエステルを含むモノマーのコポリマー。

10

20

30

40

50

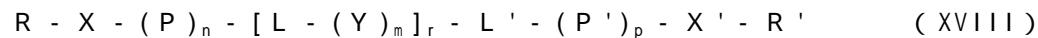
特に、これらの化合物はさらに、-、-モノエチレン系不飽和を含むカルボン酸とC₁~C₄アルコールとのエステルをモノマーとして含む。

挙げることができるこの型の化合物の例は、ローム アンド ハース (Rohm & Haas) 社によりAclyn 22 (登録商標) の名称で市販されている製品であり、これはメタクリル酸/エチルアクリレート/ステアリルメタクリレートのオキシエチレン化したターポリマーである。

【0068】

カチオン型の会合性ポリマーのうち以下を挙げることができる：

- (I) カチオン性会合性ポリウレタン、この群は本出願人によってフランス特許出願第00/09609に記載されており；以下の一般式(XVIII)によって示される：



式中：

R及びR'は、同一又は異なり、疎水性基又は水素原子を表し；

X及びX'は、同一又は異なり、疎水性基を有していてもよいアミン官能基を含む基、又は基L"を表し；

L、L'及びL"は、同一又は異なり、ジイソシアナートから誘導する基を表し；

P及びP'は、同一又は異なり、疎水性基を有していてもよいアミン官能基を含む基を表し；

Yは親水性基を表し；

rは1~100、好ましくは1~50、特に1~25の整数であり；

n、m及びpの範囲はそれぞれ独立であり、0~1000の範囲であり；

該分子は少なくとも一つのプロトン化したか又は4級化したアミン官能基及び少なくとも一つの疎水性基を含む。

【0069】

これらのポリウレタンの好ましい態様において、疎水性基であるのは鎖の末端にある基R及びR'のみである。

カチオン性の会合性ポリウレタンの好ましい群は、上記の式(XVIII)に相当するものであり、式中、

R及びR'は共に独立して疎水性基を表し、

X及びX'はそれぞれ基L"を表し、

n及びpは1~1000であり、かつ

L、L'、L"、P、P'、Y及びmは上記の意味を有する。

カチオン性の会合性ポリウレタンの他の好ましい群は、上記の式(XVIII)に相当するものであり、式中、

R及びR'は共に独立して疎水性基を表し、X及びX'はそれぞれ基L"を表し、n及びpは0であり、かつL、L'、L"、Y及びmは上記の意味を有する。

【0070】

n及びpが0であるということは、重縮合の際にポリマーに取り込まれるアミン官能基を含むモノマーから誘導される単位を、これらのポリマーが含まないことを意味する。これらのポリウレタンのプロトン化したアミン官能基は、鎖末端における過剰イソシアナート官能基の加水分解、引き続く疎水性基を含むアルキル化剤、すなわち型R-Q又はR'Qの化合物(式中R及びR'は上記で規定されたものであり、Qは離脱基、例えばハライド、スルフェート、等を意味する)で形成された第1アミン官能基のアルキル化によって生じるものである。

カチオン性の会合性ポリウレタンのさらに他の好ましい群は、上記の式(XVIII)に相当するものであり、式中：

R及びR'は共に独立して疎水性基を表し、

X及びX'は共に独立して4級アミンを含む基を表し、

n及びpは0であり、かつ

L、L'、Y及びmは上記の意味を有する。

10

20

30

40

50

カチオン性の会合性ポリウレタンの数平均分子量は400~500,000、特に1000~400,000、理想的には1000~300,000である。

【0071】

“疎水性基”という表現は、飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐した炭化水素を主体とする鎖を含む基又はポリマーを意味し、これは一又は複数のヘテロ原子、例えばP、O、N又はSを含んでもよく、又はペルフルオロ基又はシリコーン鎖を含む基である。疎水性基が炭化水素を主体とする基を意味する場合、それは少なくとも10の炭素原子、好ましくは10~30の炭素原子、特に12~30の炭素原子、より好ましくは18~30の炭素原子を含む。

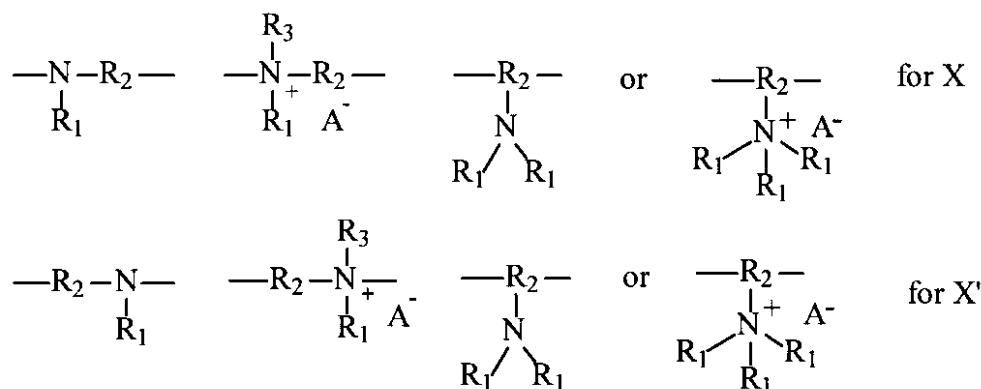
特に、炭化水素を主体とする基を単官能性化合物から誘導する。

例として、疎水性基を脂肪アルコール、例えばステアリルアルコール、ドデシルアルコール又はデシルアルコールから誘導することができる。それは炭化水素を主体とするポリマー、例えばポリブタジエンを意味してもよい。

【0072】

X及び/又はX'が第3又は4級アミンを含む基を意味する場合、X及び/又はX'以下の式の一つを表すことができる：

【化16】



式中：

R₂は1~20の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキレン基を表し、これは飽和若しくは不飽和の環、又はアリーレン基を含んでもよく、一又は複数の炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよく；

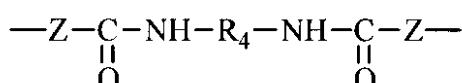
R₁及びR₃は、同一又は異なることができ、直鎖又は分岐したC₁~C₃₀アルキル若しくはアルケニル基又はアリール基を意味し、少なくとも一つの炭素原子はN、S、O及びPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよく；

A⁻は生理学的に受容可能な対イオンである。

【0073】

基L、L'及びL"は以下の式の基を表す：

【化17】



式中：

Zは-O-、-S-又は-NH-を表し；かつ

R₄は1~20の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキレン基を表し、これは飽和又は不飽和の環、又はアリーレン基を含んでもよく、一又は複数の炭素原子はN、S、O又はPから選択するヘテロ原子で置換されていてもよい。

【0074】

アミン官能基を含む基P及びP'は少なくとも一つの以下の式を表すことができ：

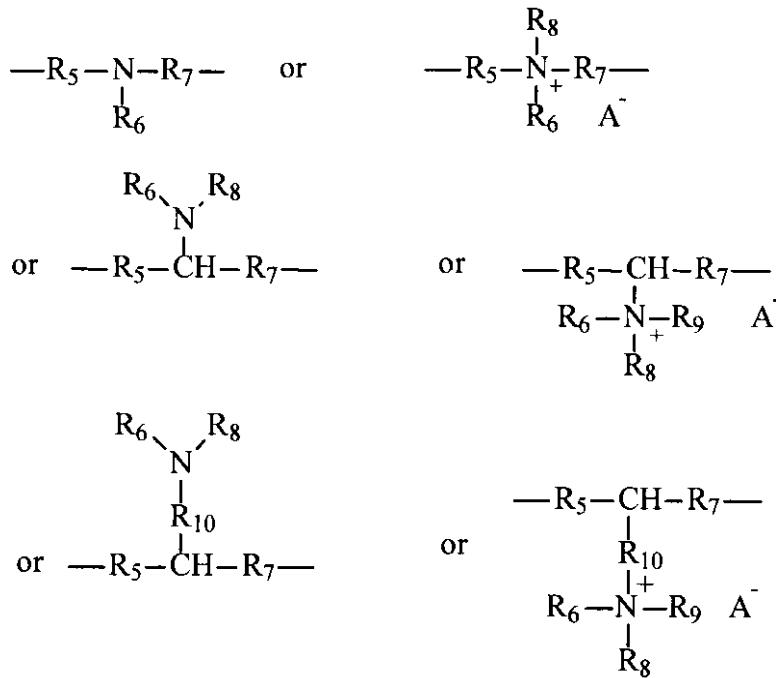
10

20

30

40

【化18】



式中：

10

20

 R_5 及び R_7 は上記の R_2 と同じ意味を有し； R_6 、 R_8 及び R_9 は上記の R_1 及び R_3 と同じ意味を有し； R_{10} は、直鎖又は分岐した任意に不飽和のアルキレン基を表し、該基は N 、 S 、 O 又は P から選択する—又は複数のヘテロ原子を含むことができ；かつ A^- は生理学的に受容可能な対イオンである。

【0075】

Yの意味に関して、“親水性基”という用語はポリマー又は非-ポリマーの水溶性基を意味する。

例として、これがポリマーでない場合は、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールを挙げることができる。

30

これが親水性ポリマーである場合は、好ましい態様に従うと、例えばポリエーテル、スルホン化したポリエステル、スルホン化したポリアミド又はこれらのポリマーの混合物混合物を挙げることができる。親水性化合物は特にポリエーテル、特にポリ(エチレンオキシド)又はポリ(プロピレンオキシド)である。

40

【0076】

本発明に従って使用することができる式(XVIII)のカチオン性の会合性ポリウレタンを、活性水素を含む官能基を有する種々の化合物と、ジイソシアナートから製造する。活性水素を含む官能基は以下のものであることができる：アルコール、第1又は第2アミン又はチオール官能基であって、ジイソシアナート官能基と反応した後でそれぞれポリウレタン、ポリウレア及びポリチオウレアを生成するものである。“本発明に従って使用することができるポリウレタン”という表現は、これらの三つの型のポリマーを含み、すなわち、ポリウレタン自体、ポリウレア及びポリチオウレアを含み、さらにこれらのコポリマーも含む。

式(XVIII)のポリウレタンの製造に含まれる第1の型の化合物は、アミン官能基を含む単位を少なくとも一つ含む化合物である。この化合物は多官能性であることができるが、該化合物は特に2官能性であり、すなわち、好ましい態様の一つに従うと、該化合物は、例えばヒドロキシル、第1アミン、第2アミン又はチオール官能基によって生じた二つの活性水素原子を含む。多官能性化合物と2官能性化合物の混合物であって、多官能性化合物の割合が低いものも使用することができる。

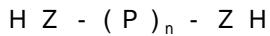
先に述べたように、該化合物は、アミン官能基を含む1より多い単位を含むことができる

50

る。この場合、これはアミン官能基を含む繰り返し単位を有するポリマーである。

【0077】

この型の化合物を以下の式の一つによって表すことができる：



又は



式中、Z、P、P'ⁿ及びPは先に定義したものである。

挙げることができるアミン官能基を含む化合物の例は、N-メチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン及びN-スルホエチルジエタノールアミンを含む。

【0078】

式(XVIII)のポリウレタンの製造に含まれる第2の化合物は以下の式に相当するジイソシアナートである：



式中、R₄は先に定義したものである。

例として、メチレンジフェニルジイソシアナート、メチレンシクロヘキサンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、ブタンジイソシアナート及びヘキサンジイソシアナートを挙げることができる。

【0079】

式(XVIII)のポリウレタンの製造に含まれる第3の化合物は、式(XVIII)のポリマーの末端疎水性基の形成を意図した疎水性化合物である。

該化合物は、活性水素を含む官能基、例えばヒドロキシル、第1又は第2アミン、又はチオール官能基と疎水性基とから成る。

例として、該化合物は脂肪アルコール、例えば特にステアリルアルコール、ドデシルアルコール又はデシルアルコールであることができる。該化合物がポリマー鎖を含む場合、それは例えば-ヒドロキシル化した水素添加したポルブタジエンであることができる。

式(XVIII)のポリウレタンの疎水性基を、少なくとも一つの第3アミン単位を含む化合物の第3アミン基の4級化反応から生じることも可能である。このように、疎水性基を4級化剤を経由して導入する。この4級化剤は型RQ又はR'Qの化合物であり、式中、R及びR'は先に定義したものであり、Qは離脱基、例えばハライド、スルフェート等を意味する。

【0080】

カチオン性の会合性ポリウレタンはさらに親水性ブロックを含むことができる。このブロックはポリマーの製造に含まれる第4の型の化合物によって提供される。この化合物は多官能性であることができる。これは2官能性であることが好ましい。これは混合物を有することもできる。該混合物における多官能性化合物の割合は低い。

活性水素を含む官能基はアルコール、第1又は第2アミン又はチオール官能基である。この化合物は、鎖の末端が活性水素を含むこれらの官能基の一つであるポリマーであることができる。

例として、これがポリマーでない場合、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールを挙げることができる。

【0081】

これが親水性のポリマーである場合、例えばポリエーテル、スルホン化したポリエーテル及びスルホン化したポリアミド、又はこれらのポリマーの混合物を挙げることができる。親水性化合物は特にポリエーテル、特にポリ(エチレンオキシド)又はポリ(プロピレンオキシド)である。

式(XVIII)中でYによって表される親水性基は任意である。特に、4級アミン又はプロトン化した官能基を含む単位は、水性溶液中でこの型のポリマーが必要とする溶解性又は水分散性を提供するのに十分なものであることができる。

親水性基Yの存在は任意ではあるが、このような基を含むカチオン性のポリウレタンが

好ましい。

【0082】

- (II) 4級化したセルロース誘導体及び非環状のアミン側鎖を含むポリアクリレート。

4級化したセルロース誘導体は、特に以下のものである：

- 少なくとも一つの例えれば以下の脂肪鎖を含む基で修飾した4級化セルロース：少なくとも8の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基、又はこれらの混合物。

- 少なくとも一つの例えれば以下の脂肪鎖を含む基で修飾した4級化ヒドロキシエチルセルロース：少なくとも8の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基、又はこれらの混合物。

上記の4級化セルロース又はヒドロキシエチルセルロースを有するアルキル基は、好ましくは8～30の炭素原子を含む。アリール基は好ましくはフェニル、ベンジル、ナフチル又はアントリル基を意味する。

【0083】

挙げができるC₈～C₃₀脂肪鎖を含む4級化アルキルヒドロキシエチルセルロースの例は以下を含む：アメルコール(Amerchol)社が市販する製品Quatrisoft LM 200(登録商標)、Quatrisoft LM-X 529-18-A(登録商標)、Quatrisoft LM-X 529-18-B(登録商標)(C₁₂アルキル)及びQuatrisoft LM-X 529-8(登録商標)(C₁₈アルキル)、及びクロダ(Croda)社が市販する製品Crodacel QM(登録商標)、Crodacel QL(登録商標)(C₁₂アルキル)及びCrodacel QS(登録商標)(C₁₈アルキル)。

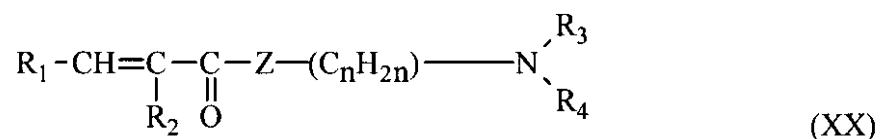
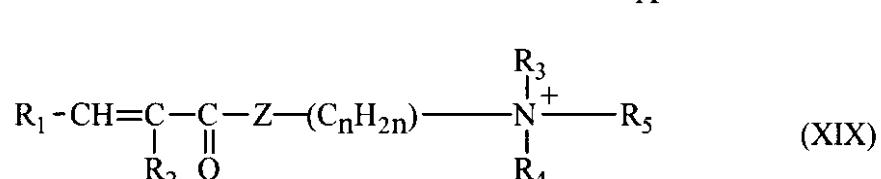
【0084】

両性の会合性ポリマーを好ましくは、少なくとも一つの非環状カチオン性単位を含むものから選択する。特に好ましいのは、モノマーの全モル数に対して1～20モル%、好ましくは1.5～15モル%、より好ましくは1.5～6モル%の脂肪鎖モノマーを含むもの又はこれから製造したものである。

本発明に従って好ましい両性の会合性ポリマーは、以下を含むか又は以下を共重合して製造される：

1) 以下の式(XIX)又は(XX)の少なくとも一つのモノマー：

【化19】



式中、R₁及びR₂は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、R₃、R₄及びR₅は、同一又は異なってもよく、1～30の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を表し、

ZはNH基又は酸素原子を表し、

nは2～5の整数であり、

A⁻は有機酸又は無機酸から誘導したアニオン、例えばメトスルフェートアニオン又はハライド、例えばクロリド又はプロミドであり；

【0085】

10

20

30

40

50

2) 下記の式 (XXI) の少なくとも一つのモノマー：



式中、 R_6 及び R_7 は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し；及び

3) 以下の式 (XXII) の少なくとも一つのモノマー：



式中、 R_6 及び R_7 は、同一又は異なってもよく、水素原子又はメチル基を表し、 X は酸素原子又は窒素原子を意味し、かつ R_8 は 1 ~ 30 の炭素原子を含む直鎖又は分岐したアルキル基を意味し；

式 (XIX)、(XX) 又は (XXII) の少なくとも一つのモノマーは少なくとも一つの脂肪鎖を含む。 10

【0086】

本発明の式 (XIX) 及び (XX) のモノマーを、好ましくは以下から成る群から選択する：

- ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、
- ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、

これらのモノマーは、例えば C_1 ~ C_4 アルキルはライド又は C_1 ~ C_4 ジアルキルスルフェートで 4 級化されていてもよい。 20

特に、式 (XIX) のモノマーを、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択する。

【0087】

本発明の式 (XXI) のモノマーを好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び 2 - メチルクロトン酸から成る群から選択する。特に、式 (XXI) のモノマーはアクリル酸である。

本発明の式 (XXII) のモノマーを好ましくは C_{12} ~ C_{22} 、特に C_{16} ~ C_{18} アルキルアクリレート又はメタクリレートから成る群から選択する。 30

本発明の脂肪鎖両性ポリマーを構成するモノマーは好ましくは既に中和されているかかわらず又は 4 級化されている。

カチオン性電荷 / アニオン性電荷の数の比率は、好ましくは約 1 に等しい。

本発明に従う両性の会合性ポリマーは好ましくは、1 モル % ~ 10 モル %、好ましくは 1.5 モル % ~ 6 モル % の脂肪鎖を含むモノマー（式 (XIX)、(XX) 又は (XXII) のモノマー）を含む。

【0088】

本発明に従う両性の会合性ポリマーの質量平均分子量は、500 ~ 50,000,000、好ましくは 10,000 ~ 5,000,000 の範囲ができる。

本発明に従う両性の会合性ポリマーはさらに他のモノマー、例えばノニオン性モノマー、特に例えば C_1 ~ C_4 アルキルアクリレート又はメタクリレートを含むことができる。

本発明に従う両性の会合性モノマーは、例えば特許出願 WO 98 / 44012 に記載されており、これによって製造される。 40

本発明に従う両性の会合性ポリマーのうち、好ましいのはアクリル酸 / (メタ) アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド / ステアリルメタクリレートターポリマーである。

【0089】

本発明に従って使用することができるノニオン型の会合性ポリマーを、好ましくは以下から選択する：

- (1) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したセルロース；

挙げができる例は以下を含む：

- 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基、例えばアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基で変性したヒドロキシエチルセルロース、又はこれらの混合物、この場合、アルキル基は好ましくはC₈～C₂₂であり、例えばアクアロン(Aqualon)社が市販する製品Natrosol Plus Grade 330 CS(登録商標)(C₁₆アルキル)、又はベロールノーベル(Berol Nobel)社が市販する製品Bermocoll EHM 100(登録商標)であり、

- アルキルフェニルポリアルキレングリコールエーテル基で変性したもの、例えばアメルコール(Amerchol)社が市販する製品Amercell HM-1500(登録商標)(ノニルフェニルポリエチレングリコール(15)エーテル)。

【0090】

- (2) 少なくとも一つの脂肪鎖を含む基で変性したヒドロキシプロピルグア、例えばランベルティ(Lamberti)社が市販する製品Esaflor HM 22(登録商標)(C₂₂アルキル鎖)、及びローン-プーラン(Rhone-Poulenc)社が市販する製品RE210-18(登録商標)(C₁₄アルキル鎖)及びRE205-1(登録商標)(C₂₀アルキル鎖)。

- (3) ビニルピロリドンと脂肪鎖疎水性モノマーとのコポリマー；挙げができる例は以下を含む：

- I.S.P.社が市販する製品Antaron V216(登録商標)又はGanex V216(登録商標)(ビニルピロリドン/ヘキサデセンコポリマー)、

- I.S.P.社が市販する製品Antaron V220(登録商標)又はGanex V220(登録商標)(ビニルピロリドン/エイコセンコポリマー)、

【0091】

- (4) C₁～C₆アルキルメタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーとのコポリマー、例えばゴールドシュミット(Goldschmidt)社がAntil 208(登録商標)の名称で市販するオキシエチレン化したメチルアクリレート/ステアリルコポリマー、

- (5) 親水性メタクリレート又はアクリレートと少なくとも一つの脂肪鎖を含む疎水性モノマーとのコポリマー、例えばポリエチレングリコールメタクリレート/ラウリルメタクリレートコポリマー、

- (6) 鎮中に親水性ブロック、通常はポリオキシエチレン化した性質を有するもの、及び疎水性ブロック、これは脂肪族配列のみ及び/又は脂環式及び/又は芳香族配列であることができるものであり、を含むポリウレタンポリエーテル、

- (7) すくなくとも一つの脂肪鎖を含むアミノプラスチック骨格を有するポリマー、例えばスード-ケミ(Sud-Chemie)社が市販するPure Thix(登録商標)化合物。

【0092】

好ましくは、ポリウレタンポリエーテルは、6～30の炭素原子を含み、親水性ブロックで分離されている少なくとも二つの炭化水素を主体とする親油性鎖を含み、該炭化水素を主体とする鎖は側鎖であってもよく、又は親水性ブロックの末端における鎖であってもよい。特に側鎖を含んでもよい。さらに、該ポリマーは、親水性ブロックの一端又は両端に炭化水素を主体とする鎖を含んでいてもよい。

ポリウレタンポリエーテルは多ブロック、特にトリブロック型であることができる。疎水性ブロックは鎖の各末端であるってもよく(例えば：中央に親水性ブロックを有するトリブロックコポリマー)、又は両端及び鎖中に分散していてもよい(例えば：多ブロックコポリマー)。これらの同じポリマーはさらにグラフトポリマー又は星形ポリマーであってもよい。

【0093】

ノニオン性の脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルはトリブロックコポリマーであってもよく、該コポリマーにおいて親水性ブロックは50～1000のオキシエチレン基を含むポリオキシエチレン化した鎖である。ノニオン性のポリウレタンポリエーテルは、親水性ブロックの間にウレタン結合を含み、この名称はここから生じている。

拡張するとノニオン性の脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルに含まれるものは、親水性ブロックが他の化学結合を介して親油性ブロックに結合しているものである。

10

20

30

40

50

本発明で使用することができるノニオン性の脂肪鎖ポリウレタンポリエーテルの例として、レオックス (Rheox) 社が市販するウレア官能基を含むRheolate 205 (登録商標)、Rheolate (登録商標) 208、204又は212、及びAcrysol RM 184 (登録商標) を使用することもできる。

さらに、アクゾ (Akzo) 社製の C_{12-14} アルキル鎖を含む製品Elfacos T210 (登録商標)、及び C_{18} アルキル鎖を含む製品Elfacos T212 (登録商標) を挙げることができる。

【0094】

さらに、 C_{20} アルキル鎖とウレタン結合を含むローム アンド ハース (Rohm & Haas) 製の、水中の固形分含量が 20 % で市販されている製品DW 1206B (登録商標) も使用することができる。

10

これらのポリマーの溶液又は分散物、特に水又は水性 - アルコール性溶媒中におけるものを使用することも可能である。挙げることができるこれらのポリマーの例は、レオックス (Rheox) 社が市販するRheolate (登録商標) 255、Rheolate (登録商標) 278及びRheolate (登録商標) 244である。ローム アンド ハース (Rohm & Haas) 社が市販する製品DW 1206F及びDW 1206Jも使用することができる。

本発明に従って使用することができるポリウレタンポリエーテルは特に、G. Fonnum, J. Bakke及びFk. Hansen, Colloid Polym. Sci. 271, 380-389 (1993)の論文に記載されているものである。

【0095】

以下を含む少なくとも 3 つの化合物の重縮合によって得ることができるポリウレタンポリエーテルを使用することがより好ましい：(i) 150 ~ 180 モルのエチレンオキシドを含む少なくとも一つのポリエチレングリコール、(ii) ステアリルアルコール又はデシルアルコール、及び(iii) 少なくとも一つのジイソシアナート。

20

これらのポリウレタンポリオールは、特にローム アンド ハース (Rohm & Haas) 社によりAculyn 44 (登録商標) 及びAculyn 46 (登録商標) の名称で市販されている [Aculyn 46 (登録商標) は、150 ~ 180 モルのエチレンオキシドを含むポリエチレングリコール、ステアリルアルコール及びメチレンビス (4 - シクロヘキシリソシアナート) (SMDI) の重縮合物であり、これはマルトデキストリン (4 %) 及び水 (81 %) のマトリックス中に 15 質量 % 存在する；Aculyn 44 (登録商標) は、150 ~ 180 モルのエチレンオキシド、デシルアルコール及びメチレンビス (4 - シクロヘキシリソシアナート) (SMDI) の重縮合物であり、プロピレングリコール (39 %) 及び水 (26) の混合物中に 35 質量 % 存在する]。

30

【0096】

第 3 の好ましい態様に従うと、本発明に従う組成物はさらに少なくとも一つの界面活性剤を含む。

本発明を実施するのに適した界面活性剤は特に以下のものである：

(i) アニオン性界面活性剤：

本発明の趣旨に沿って単独で又は混合物として使用することができるアニオン性界面活性剤の例として、以下の化合物の塩 (特にアルカリ金属塩、特にナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩又はマグネシウム塩) を特に挙げることができるがこれに限定されない：アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルアミドエーテルスルフェート、アルキルアリールポリエーテルスルフェート、モノグリセリドスルフェート；アルキルスルホネート、アルキルホスホネート、アルキルアミドスルホネート、アルキルアリールスルホネート、-オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート；(C_6 ~ C_{24}) アルキルスルホスクシネート、(C_6 ~ C_{24}) アルキルエーテルスルホスクシネート、(C_6 ~ C_{24}) アルキルアミドスルホスクシネート；(C_6 ~ C_{24}) アルキルスルホアセテート；(C_6 ~ C_{24}) アシルサルコシネート；及び(C_6 ~ C_{24}) アシルグルタメート。以下のものも使用することができる：(C_6 ~ C_{24}) アルキルポリグルコシドカルボン酸エステル、例えばアルキルグルコシドシトレート、アルキルポリグリコシドターダレート及びアルキルポリグリコシド

40

50

スルホスクシネート、アルキルスルホスクシナメート；アシルイセチオネート及びN-アシルタウレート、これらのそれぞれのアルキル又はアシル基は好ましくは12～20の炭素原子を含み、アリール基は好ましくはフェニル又はベンジル基を意味する。使用することができるアニオン性界面活性剤のうち、以下のものも挙げることができる：脂肪酸塩、例えばオレイン酸、リシノール酸、パルミチン酸及びステアリン酸塩、ココナツ油酸又は水素添加したココナツ油酸；アシル基が8～20の炭素原子を含むアシルラクチレート。さらに以下のものも使用することができる：アルキルD-ガラクトシドウロン酸及びその塩、ポリオキシアルキレン化した(C_6 ～ C_{24})アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化した(C_6 ～ C_{24})アルキルアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシアルキレン化した(C_6 ～ C_{24})アルキルアミドエーテルカルボン酸及びその塩、特に2～50のアルキレンオキシド基、特にエチレンオキシド基を含むもの、及びこれらの混合物。
10

【0097】

(ii) ノニオン性界面活性剤：

ノニオン性界面活性剤は自体周知の化合物であり（特にこの点に関して、“Handbook of Surfactants”，M.R. Porter著，Blackie & Son (Glasgow and London)発行，1991, pp. 116-178を参照されたい）、かつ本発明の趣旨に沿ってその性質は臨界的な因子ではない。従って、これを特に以下から選択することができるがこれに限定されない：ポリエトキシル化したか又はポリプロポキシル化したアルキルフェノール、-ジオール又はアルコールであって、これらは例えば8～18の炭素原子を含む脂肪鎖を有し、エチレンオキシド基又はプロピレンオキシド基の数は特に2～50の範囲であることができる。以下も挙げることができる：エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの脂肪アルコールとの縮合物；好ましくは2～30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシル化した脂肪アミド、平均で1～5、特に1.5～4のグリセロール基を含むポリグリセロール化した脂肪アミド；2～30モルのエチレンオキシドを有するソルビタンのオキシエチレン化した脂肪酸エステル；スクロースの脂肪酸エステル；ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル、アルキルポリグリコシド、N-アルキルグルカミン誘導体、及びアミンオキシド、例えば(C_{10} ～ C_{14})アルキルアミンオキシド又はN-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド。
20

【0098】

(iii) 両性又は双性イオン性界面活性剤：

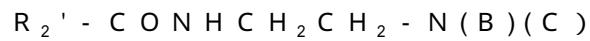
両性又は双性イオン性界面活性剤の性質は、本発明の趣旨に沿って臨界的な因子ではなく、これらは特に以下のものであることができるが、これに限定されない：脂肪族第2又は第3アミン誘導体、この場合脂肪族基は8～18の炭素原子を含む直鎖又は分岐した鎖であり、かつ少なくとも一つの水溶性アニオン性基（例えばカルボキシレート、スルホネート、スルフェート又はホスホネート）を含み；さらに以下を挙げることができる：(C_8 ～ C_{20})アルキルベタイン、スルホベタイン、(C_8 ～ C_{20})アルキルアミド(C_1 ～ C_6)アルキルベタイン又は(C_8 ～ C_{20})アルキルアミド(C_1 ～ C_6)アルキルスルホベタイン。
30

【0099】

アミン誘導体のうち、Miranolの名称で市販され、米国特許第2,528,378号及び第2,781,354号に記載され、CTFA辞書、第3版、1982年、においてアンホカルボキシグリシネート及びアンホカルボキシプロピオネートの名称で分類され、それそれ以下の構造を有する製品を挙げることができる：
40



式中：R₂は加水分解したココナツ油中に存在する酸R₂-COOHのアルキル基、ヘプチル、ノニル又はウンデシル基を意味し、R₃は-ヒドロキシエチル基を意味し、かつR₄はカルボキシメチル基を意味し；
及び



10

20

30

40

50

式中：

B は - C H₂ C H₂ O X ' を表し、C は - (C H₂)_z - Y ' を表し、式中 z = 1 又は 2 であり

X ' は - C H₂ C H₂ - C O O H 基又は水素原子を意味し、

Y ' は - C O O H 又は - C H₂ - C H O H - S O₃ H 基を意味し、

R₂ ' はココナツ油又は加水分解したココナツ油中に存在する酸 R₉ - C O O H のアルキル基、アルキル基、特に C₇、C₉、C₁₁ 又は C₁₃ アルキル基、C₁₇ アルキル基及びそのイソ型、又は不飽和 C₁₇ アルキル基を表す。

【0100】

これらの化合物は、CTFA 辞書、第 5 版、1993 年で以下の名称に分類されている：ジナトリウムココアンホジアセテート、ジナトリウムラウロアンホジアセテート、ジナトリウムカプリルアンホジアセテート、ジナトリウムカプリロアンホジアセテート、ジナトリウムココアンホジプロピオネート、ジナトリウムラウロアンホプロピオネート、ジナトリウムカプリルアンホジプロピオネート、ジナトリウムカプリロアンホジプロピオネート、ラウロアンホジプロピオン酸及びココアンホジプロピオン酸。

例として、ローディア キミ (Rhodia Chimie) 社が Miranol (登録商標) C2M 濃縮物の商品名で市販するココアンホジアセテートを挙げることができる。

【0101】

(iv) カチオン性界面活性剤：

カチオン性界面活性剤のうち、特に以下を挙げることができるが、これに限定されない：任意にポリオキシアルキレン化した第 1、第 2 又は第 3 脂肪アミンの塩；4 級アンモニウム塩、例えばテトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム又はアルキルピリジニウムクロリド又はプロミド；イミダゾリン誘導体；又はカチオン性のアミンオキシド。

本発明に従う組成物に存在する界面活性剤の量は、組成物の全質量に対して 0.01% ~ 40%、好ましくは 0.1% ~ 30% であることができる。

【0102】

第 4 の好ましい態様に従うと、本発明に従う組成物は、以下から選択する少なくとも一つの真珠光沢剤又は不透明化剤を含む：被覆していない酸化チタン、被覆した酸化チタン、チタニウムマイカ、マイカ、ポリオールの脂肪酸エステル、及び脂肪エーテル。

本出願に従う組成物で使用することができる酸化チタンは、一般に 2 ~ 500 ナノメートル、好ましくは 2 ~ 300 ナノメートル、より好ましくは 2 ~ 50 ナノメートルの粒径を有する。

【0103】

被覆していない酸化チタンのうちで本出願に従う組成物で使用することができるのは以下のものである：

- ・バイエル (Bayer) 社が市販する Bayertitan 及び Titaniumu Dioxide A、
- ・カードル (Cardre) 社が市販する 70110 Cardre UF TiO₂、

水性分散物としての被覆していない酸化チタンであって、水性分散物の全質量に対して 10 質量%、20 質量% 又は 30 質量% の酸化チタンを含み、粒径が 1.5、2.0 又は 6.0 ナノメートルであるもの：

- ・キャタリスト アンド ケミカルズ (Catalysts & Chemicals) 社が市販する Sunveil 1010、Sunveil 1020、Sunveil 1030、Sunveil 2020、Sunveil 2030、Sunveil 6010 及び Sunveil 6030、

- ・カラー テクニクス (Color Techniques) 社が市販する Micro Titanium Dioxide-USP Grade。

【0104】

被覆した酸化チタンのうち本特許出願に従う組成物で使用することができるのは以下のものである：

10

20

30

40

50

・ポリジメチルシロキサン - 被覆チタンオキシド (カードル (Cardre) 社が市販するCardre Ultrafine Titanium Oxide AS)

・ポリメチルヒドロゲノシロキサン - 被覆チタンオキシド (ミヨシ (Miyoshi) 社がCosmetic White SA-C47-051-10の商品名で市販するポリメチルヒドロゲノシロキサン - 被覆未処理チタンオキシド)、

・ペルフルオロポリメチルイソプロピルエーテル - 被覆チタンオキシド (カードル (Cardre) 社が市販するCardre Mica FHC 70173又は70170 Cardre UF Ti02 FHC)、

・シリカ - 被覆チタンオキシド (キャタリスツ アンド ケミカルズ (Catalysts & Chemicals) 社が市販するSpherititan AB)

・テフロン (登録商標) - 被覆チタンオキシド (クラーク カラーズ (Clark Colors) 10社が市販するCS-13997 Teflon Coated Titanium Dioxide)

・ポリエステル - 被覆チタンオキシド (デソト (Desoto) 社が市販するExperimental Desoto Beads)、

・キトサン - 被覆チタンオキシド (ダイニホン カセイ (Dainihon Kasei) 社が市販するCT-2 Titanium Dioxide MT-500SA)、

・N - ラウリル - L - リジン - 被覆チタンオキシド (ダイニホン カセイ (Dainihon Kasei) 社が市販するLL-5 Titanium Dioxide A 100、LL-3 Titanium Dioxide MT-100SA又はLL-5 Titanium Dioxide MT-500SA)

【0105】

チタンマイカのうち本特許出願に従う組成物で使用することができるものは以下の製品である : 20

・エッカート (Eckart) 社が市販する、Flonac FS 20 C、Flonac ME 10 C、Flonac MG 10 C、Flonac MI 10 C、Flonac ML 10 C及びFlonac MS 10 C、

・エンゲルハート (Engelhard) 社が市販するTimica Iridescent Red又はMattina Green、

・メルク (Merck) 社が市販するTimiron Green MP-165 (17212)、Timiron Starluster MP-115 (17200)又はTimiron Super Sparkle MP-148 (17297)。

本発明に従う組成物で使用することができるマイカとして、ウィタッカー クラーク D (Whittaker Clark D) 製のCosmetic Mica 280 BC及びエンゲルハート (Engelhard) 社製のMearlmina MMSVを挙げることができるが、これに限定されない。 30

【0106】

本発明に従う組成物で使用することができるポリオールの脂肪酸エステルとして、エチレングリコール又はグリセロールのモノステアレート及びジステアレートを挙げることができる。

本発明に従う組成物で使用することができる脂肪エーテルとして、ジステアリルエーテル及びヒドロキシステアリルセチルエーテルを挙げることができる。

本特許出願の目的のために使用することができる真珠光沢剤又は不透明化剤の濃度は、組成物の全質量に対して0.05質量% ~ 10質量%、好ましくは0.1質量% ~ 5質量%である。

【0107】

本発明はさらに、本発明に従う組成物の使用を含む、毛髪の形成又は保持のための化粧方法に関する。

本発明はさらに、本発明に従う組成物の、毛髪を形成又は保持するためのヘアローション、ヘアジェル、ヘアムース、ヘアクリーム及びヘアラッカーから選択する配合物における使用に関する。

本発明の変形は、本発明の組成物を、ポンプ - ディスペンサー式ボトル又はエアゾールにおいて使用することからなる。これらの容器は、一区画容器であってもよく、液化又は圧縮ガス、例えば窒素、ジメチルエーテル又は炭化水素から選択する噴射剤を使用することができる。これらは、空気噴射バッグを有するエアゾール型の2区画容器であってよい。

10

20

30

40

50

以下の例は本発明を説明するものであり、いずれの方法によっても本発明を制限するものと考えるべきではない。

以下の例で使用する弾性のあるカチオン性のポリウレタンはポリウレタン PU1であり、モル比が 2 に等しい N - メチルジエタノールアミン / ポリ (テトラメチレンオキシド) を有し、F R 2 8 1 5 3 5 0 に記載されている。

【 0 1 0 8 】

例 1 :

本出願人は本発明に従う組成物をスタイリングローションの形態で製造した :

弾性のあるカチオン性ポリウレタン	2% AM
Gaffix VC 713 (ISP)	0.5% AM
エタノール	5% AM
脱塩水	適量 100%

10

数値は質量 % である。

【 0 1 0 9 】

例 2 :

本出願人は本発明に従う組成物をスタイリングジェルの形態で製造した :

弾性のあるカチオン性ポリウレタン	4% AM
Jaguar HP 105	1% AM
脱塩水	適量 100%

20

数値は質量 % である。

【 0 1 1 0 】

例 3 :

本出願人は本発明に従う組成物をスタイリングムースの形態で製造した :

弾性のあるカチオン性ポリウレタン	2% AM
オキシエチレン化した (20EO) ソルビタンモノラウレート	0.2% AM
脱塩水	92.8
イソブタン / プロパン (85/15)	5% AM

30

数値は質量 % である。

【 0 1 1 1 】

例 4 :

本出願人は本発明に従う組成物を空気噴射バッグ容器中の固定スプレーの形態で製造した。流体は以下を含む :

弾性のあるカチオン性ポリウレタン	2% AM
脱塩水	適量 100%

40

数値は質量 % である。

フロントページの続き

(72)発明者 イザベル ローラ
フランス 75017 パリ リュー マルセル ルノー 9

(72)発明者 パスカル コティア
フランス 78180 モンティニー ル ブルトノー リュー デュ シャンプ ダヴォワーヌ
27

(72)発明者 カタリーナ ベナブディラー
フランス 95130 ル プレシ ブーシャール レジダンス レ グラン アルブル 6

F ターム(参考) 4C083 AB051 AC102 AC442 AD131 AD132 AD352 BB34 CC32 DD02 DD08
DD23 DD31 EE25

【外國語明細書】

Styling composition comprising, in a predominantly aqueous medium, an elastic cationic polyurethane, processes using it and uses thereof

The present invention relates to a styling cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium predominantly containing water, at least one elastic cationic polyurethane. The invention is also directed towards a process for shaping or holding the hairstyle in which this composition is used, and also to the uses of this composition.

The cosmetic compositions for shaping and/or holding the hairstyle that are the most widely available on the cosmetics market are spray compositions consisting essentially of a solution, which is usually alcoholic, and of one or more components, known as fixing components, which are generally polymer resins, the function of which is to form welds between the hairs. These fixing components are usually formulated as a mixture with various cosmetic adjuvants. This composition is generally packaged either in a suitable aerosol container pressurized using a propellant, or in a pump-dispenser bottle.

Aerosol systems for fixing the hair contain, firstly, a liquid phase (or fluid) and, secondly, a propellant. The liquid phase contains the fixing components and a suitable solvent.

Once applied to the hair, the liquid phase dries, allowing the formation of welds required for fixing the hair by the fixing components. The welds must be rigid enough to hold the hairs, and to do so with a sufficient persistence of the effects, including with respect to moisture. However, they must also be fragile enough for the user to be able, by combing or brushing the hair, to destroy them without hurting the scalp or damaging the hair. The compositions must also be stable over time. A good cosmetic effect on the hair is also sought, in particular as regards the softness and the disentangling.

It is moreover sought to reduce the amount of volatile solvents present in these compositions, for environmental reasons. The total or partial replacement of

volatile solvents such as alcohol with water is generally reflected by a dramatic reduction in the fixing properties, the persistence of the styling effect over time and the cosmetic properties.

Patent application FR 2 815 350 discloses styling compositions comprising cationic polyurethanes of elastic nature in a predominantly alcoholic medium.

The Applicant has discovered, surprisingly and advantageously, that these cationic polyurethanes of elastic nature may be used to prepare predominantly aqueous styling compositions that are stable for several months and that allow good fixing and good hold of the hair, i.e. a styling effect that persists throughout the day, or even for several days, with good moisture resistance, and that is easy to eliminate by shampooing. These compositions also make it possible to give the hair good cosmetic properties, such as softness or disentangling.

Furthermore, their predominantly aqueous base makes these compositions according to the invention highly ecologically advantageous.

One subject of the present invention is thus a styling cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium predominantly containing water, at least one cationic polyurethane of elastic nature.

Another subject of the invention consists of a cosmetic treatment process for shaping or holding the hairstyle, comprising the use of this cosmetic composition.

Another subject of the invention relates to the uses of cationic polyurethanes of elastic nature in predominantly aqueous cosmetic compositions, to obtain fixing of the hair that persists over time and/or good moisture resistance and/or good cosmeticity.

Other subjects, characteristics, aspects and advantages of the invention will emerge even more clearly on reading the description and the examples that follow.

For the purposes of the present patent application, the term "styling composition" means a composition for shaping or holding the hairstyle.

For the purposes of the present patent application, the term "medium predominantly containing water" means a medium strictly containing more than 50%,

preferably more than 70% and even more preferably more than 85% by weight of water relative to the total weight of the composition. Preferably, this medium will contain less than 99.9% by weight of water relative to the total weight of the composition.

The cosmetically acceptable medium is a medium predominantly containing water and optionally one or more organic solvents.

For the purposes of the present invention, the term "organic solvent" means an organic compound with a molecular weight of less than 500, which is liquid at a temperature of 25°C and at atmospheric pressure. Preferably, the organic compound is polar.

Preferably, this organic solvent is an alcohol. This alcohol is chosen especially from C₁-C₄ lower alcohols, for instance ethanol, isopropanol, tert-butanol or n-butanol ; polyols, for instance propylene glycol, and polyol ethers, and mixtures thereof, the alcohol that is particularly preferred being ethanol.

Advantageously, the compositions of the invention contain no C₁-C₄ alcohol. Even more advantageously, they contain no organic solvent.

The polyurethanes used in the compositions according to the invention are fixing polyurethanes, forming non-tacky, non-brittle films and capable of plastic and elastic deformations.

The term "fixing polyurethane" means a polyurethane whose function is to give to or maintain on the hairstyle a given shape.

The term "elastic" means a compound that has the property of totally or partially regaining its shape or its volume after having been deformed.

The cationic polyurethanes of elastic nature used in the compositions according to the present invention are preferably the polyurethanes described in patent application FR 2 815 350. The part of the said patent application that is devoted to the description of polyurethanes and to their synthesis is incorporated by reference into the present patent application.

These cationic polyurethanes of elastic nature consist essentially of three types of unit:

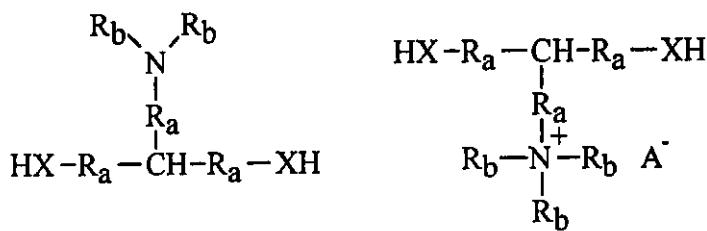
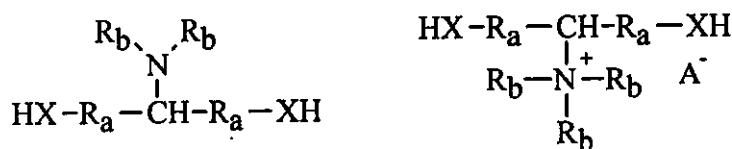
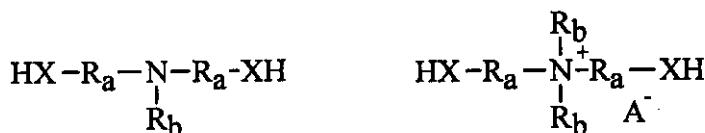
(a1) cationic units derived from at least one tertiary or quaternary amine containing at least two reactive functions containing labile hydrogen,

(a2) nonionic units derived from nonionic polymers bearing at their ends reactive functions containing labile hydrogen and having a glass transition temperature (Tg), measured by differential thermal analysis, of less than 10°C,

(a3) optionally, nonionic units derived from nonionic monomer compounds containing at least two functions containing labile hydrogen, and

(b) units derived from at least one diisocyanate.

The tertiary or quaternary amines forming the cationic units (a1) are preferably chosen from the compounds corresponding to one of the following formulae:



in which

each R_a independently represents a linear or branched C_{1-6} alkylene group, a C_{3-6} cycloalkylene group or an arylene group, all possibly being substituted with one

or more halogen atoms and comprising one or more hetero atoms chosen from O, N, P and S,

each R_b independently represents a C_{1-6} alkyl, C_{3-6} cycloalkyl or aryl group, all possibly being substituted with one or more halogen atoms and comprising one or more hetero atoms chosen from O, N, P and S,

each X independently represents an oxygen or sulfur atom or an NH or NR_c group, in which R_c represents a C_{1-6} alkyl group, and

A- represents a physiologically acceptable counterion.

As tertiary amines that are particularly preferred for obtaining the cationic polyurethanes of elastic nature of the present invention, mention may be made of N-methyldiethanolamine and N-tert-butyldiethanolamine.

The tertiary and quaternary amines forming the cationic units (a1) of the polyurethanes used according to the present invention may also be polymers containing tertiary and/or quaternary amine functions, bearing at their ends reactive functions containing labile hydrogen. The weight-average molar mass of these polymers containing tertiary and/or quaternary amine functions is preferably between 400 and 10 000.

Examples of such polymers containing suitable amine functions that may be mentioned include the polyesters derived from the polycondensation of N-methyldiethanolamine and of adipic acid.

When the amines forming the cationic units (a1) are compounds containing tertiary amine function(s), some or all of these amine functions must be neutralized with a suitable neutralizer such as a physiologically acceptable organic or mineral acid. Examples of preferred acids that may be mentioned include hydrochloric acid and acetic acid.

The second type of units forming the polyurethanes of the present invention are macromolecular units, known as units (a2), derived from nonionic polymers bearing at their ends reactive functions containing labile hydrogen and having a glass

transition temperature (Tg), measured by differential thermal analysis, of less than 10°C.

The viscoelastic properties of the polyurethanes are particularly advantageous when the units (a2) are polymer derivatives with a glass transition temperature of less than 0°C and better still less than -10°C.

These polymers preferably have a weight-average molar mass of between 400 and 10 000 and more particularly between 1000 and 5000.

The nonionic polymers capable of forming the nonionic units (a2) are chosen, for example, from ethers, polyesters, polysiloxanes, copolymers of ethylene and of butylene, polycarbonates and fluoro polymers.

Polyethers are most particularly preferred, and, among these, poly(tetramethylene oxide).

The diisocyanate forming the units (b) include aliphatic, alicyclic and aromatic diisocyanates.

Preferred diisocyanates are chosen from methylenediphenyl diisocyanate, methylenecyclohexane diisocyanate, isophorone diisocyanate, toluene diisocyanate, naphthalene diisocyanate, butane diisocyanate and hexyl diisocyanate. Needless to say, these diisocyanates may be used alone or in the form of a mixture of two or more diisocyanates.

The cationic polyurethanes of elastic nature of the composition according to the present invention may contain, in addition to the units (a1), (a2) and (b), which are necessarily present in the polyurethanes used according to the present invention, a certain fraction of units (a3) derived from nonionic monomer compounds containing at least two functions containing labile hydrogen.

These units (a3) are derived, for example, from neopentyl glycol, hexaethylene glycol or aminoethanol.

The physical parameter characterizing the viscoelastic properties of the above cationic polyurethanes is their tensile recovery. The part of patent application FR 2 815 350 that is devoted to this parameter and to its determination is

incorporated by reference into the present patent application. The cationic polyurethanes of elastic nature in the composition according to the present invention preferably have an instantaneous recovery (R_i), measured under the conditions of patent application FR 2 815 350, of between 5% and 95%, in particular between 20% and 90% and ideally between 35% and 85%.

The glass transition temperature (T_g) of the nonionic polymers forming the units (a2) and of the cationic polyurethanes of the present invention is measured by differential thermal analysis (DSC, differential scanning calorimetry) according to ASTM standard D3418-97.

The cationic polyurethanes of elastic nature preferably have at least two glass transition temperatures, at least one of which is less than 10°C, preferably less than 0°C and better still less than -10°C, and at least one other is greater than or equal to room temperature (20°C).

The instantaneous recovery, and consequently the viscoelastic properties of the polyurethanes, depend on the fractions of the various monomer units (a1), (a2), (a3) and (b).

The fraction of units (a1) must be sufficient to give the polymer their positive charge responsible for their good affinity towards keratin substrates. The units (a2) must represent a weight fraction that is sufficient for the polyurethanes to have at least one glass transition temperature of less than 10°C and to not form brittle films.

In general, the units (a1) represent from 1% to 90% and preferably from 5% to 60% by weight, the units (a2) represent from 10% to 80% and preferably from 40% to 70% by weight, and the units (a3) represent from 0 to 50% and preferably from 0 to 30% by weight relative to the total weight of the polymers.

The units (b) are present in an essentially stoichiometric amount relative to the sum of the units (a1), (a2) and (a3). Specifically, producing polyurethanes with high molar masses assumes a number of isocyanate functions that is virtually identical to the number of functions containing labile hydrogen. A person skilled in

the art will know how to select a possible molar excess of one or other type of function to adjust the molar mass to the desired value.

The cosmetic composition according to the invention preferably comprises the elastic cationic polyurethane(s) in an amount of between 0.1% and 20% by weight and preferably between 0.5% and 12% by weight relative to the total weight of the composition.

The fixing cosmetic composition according to the invention may also contain at least one adjuvant chosen from the other elastic cationic non-polyurethane fixing polymers (additional fixing polymers), silicones in soluble, dispersed or micro-dispersed form, thickening polymers, nonionic, anionic, cationic and amphoteric surfactants, ceramides and pseudoceramides, vitamins and provitamins including panthenol, plant, animal, mineral and synthetic oils, waxes other than ceramides and pseudoceramides, water-soluble and liposoluble, silicone or non-silicone sunscreens, glycerol, permanent or temporary dyes, nacreous agents and opacifiers, sequestering agents, plasticizers, solubilizers, acidifying agents, basifying agents, mineral thickeners, antioxidants, hydroxy acids, penetrating agents, fragrances, fragrance solubilizers (peptizers), preserving agents, anticorrosion agents and treating active agents.

These additives are present in the cosmetic composition according to the invention in an amount ranging from 0 to 20% by weight relative to the total weight of the cosmetic composition.

A person skilled in the art will take care to select the optional additives and the amount thereof such that they do not harm the properties of the compositions of the present invention.

Advantageously, the compositions according to the present invention contain at least one additional cosmetic active agent chosen from additional fixing polymers other than elastic cationic polyurethanes, thickening polymers, surfactants and nacreous agents or opacifiers.

Thus, according to a first preferred mode, the compositions according to the present invention contain at least one additional fixing polymer other than the cationic polyurethanes of elastic nature, chosen from the following lists.

Anionic fixing polymers containing carboxylic groups, such as:

A) acrylic or methacrylic acid homo- or copolymers, or salts thereof and in particular the products sold under the names Versicol® E or K by the company Allied Colloid and Ultrahold® by the company BASF, copolymers of acrylic acid and of acrylamide, and sodium salts of polyhydroxycarboxylic acids;

B) copolymers of acrylic or methacrylic acid with a monoethylenic monomer such as ethylene, styrene, vinyl esters, acrylic or methacrylic acid esters, optionally grafted onto a polyalkylene glycol such as polyethylene glycol and optionally crosslinked. Such polymers are described in particular in French patent No. 1 222 944 and German patent application No. 2 330 956, the copolymers of this type containing an optionally N-alkylated and/or hydroxyalkylated acrylamide unit in their chain as described in particular in Luxembourg patent applications Nos 75370 and 75371. Mention may also be made of copolymers of acrylic acid and of C₁-C₄ alkyl methacrylate and terpolymers of vinylpyrrolidone, of acrylic acid and of methacrylate of C₁-C₂₀ alkyl, for example of lauryl, such as the product sold by the company ISP under the name Acrylidone® LM and methacrylic acid/ethyl acrylate/tert-butyl acrylate terpolymers such as the product sold under the name Luvimer® 100 P by the company BASF;

C) copolymers derived from crotonic acid such as those containing vinyl acetate or propionate units in their chain and optionally other monomers such as allylic esters or methallylic esters, vinyl ether or vinyl ester of a linear or branched saturated carboxylic acid with a long hydrocarbon-based chain such as those containing at least 5 carbon atoms, it being possible for these polymers optionally to be grafted and crosslinked, or alternatively another vinyl, allylic or methallylic ester monomer of an α- or β-cyclic carboxylic acid. Such polymers are described, inter alia, in French patents Nos 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 and

2 439 798. A commercial product falling into this class is the resin 28-29-30 sold by the company National Starch;

D) copolymers derived from C₄-C₈ monounsaturated carboxylic acids or anhydrides chosen from:

- copolymers comprising (i) one or more maleic, fumaric or itaconic acids or anhydrides and (ii) at least one monomer chosen from vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, phenylvinyl derivatives, acrylic acid and its esters, the anhydride functions of these copolymers optionally being monoesterified or monoamidated. Such polymers are described in particular in US patents Nos 2 047 398, 2 723 248 and 2 102 113 and GB patent No. 839 805. Commercial products are in particular those sold under the names Gantrez® AN or ES by the company ISP,

- copolymers comprising (i) one or more maleic, citraconic or itaconic anhydride units and (ii) one or more monomers chosen from allylic or methallylic esters optionally containing one or more acrylamide, methacrylamide or α -olefin groups, acrylic or methacrylic esters, acrylic or methacrylic acids or vinylpyrrolidone in their chain,

the anhydride functions of these copolymers optionally being monoesterified or monoamidated.

These polymers are described, for example, in French patents Nos 2 350 384 and 2 357 241 by the Applicant;

E) polyacrylamides containing carboxylate groups.

F) The polymers comprising sulfonic groups are polymers containing vinylsulfonic, styrenesulfonic, naphthalenesulfonic or acrylamidoalkylsulfonic units.

These polymers can be chosen in particular from:

- polyvinylsulfonic acid salts having a molecular weight of approximately between 1000 and 100 000, as well as the copolymers with an unsaturated comonomer such as acrylic or methacrylic acids and their esters, as well as acrylamide or its derivatives, vinyl ethers and vinylpyrrolidone;

- polystyrenesulfonic acid salts, such as the sodium salts sold for example under the name Flexan® 130 by National Starch. These compounds are described in patent FR 2 198 719;
- polyacrylamidesulfonic acid salts, such as those mentioned in patent US 4 128 631 and more particularly polyacrylamidoethylpropanesulfonic acid.

According to the invention, among the anionic fixing polymers mentioned above, the ones that will be preferred are acrylic acid copolymers, such as the acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymers sold in particular under the name Ultrahold® Strong by the company BASF, copolymers derived from crotonic acid, such as vinyl acetate/vinyl tert-butylbenzoate/crotonic acid terpolymers and the crotonic acid/vinyl acetate/vinyl neododecanoate terpolymers sold in particular under the name Resin 28-29-30 by the company National Starch, polymers derived from maleic, fumaric or itaconic acids or anhydrides with vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, phenylvinyl derivatives and acrylic acid and esters thereof, such as the methyl vinyl ether/monoesterified maleic anhydride copolymers sold for example under the name Gantrez® by the company ISP, the copolymers of methacrylic acid and of methyl methacrylate sold under the name Eudragit® L by the company Rohm Pharma, the copolymers of methacrylic acid and of ethyl acrylate sold under the name Luvimer® MAEX or MAE by the company BASF and the vinyl acetate/crotonic acid copolymers and the vinyl acetate/crotonic acid copolymers grafted with polyethylene glycol sold under the name Aristoflex® A by the company BASF.

Among the anionic fixing polymers mentioned above, the ones that are most particularly preferred are chosen from the methyl vinyl ether/monoesterified maleic anhydride copolymers sold under the name Gantrez® ES 425 by the company ISP, the acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymers sold under the name Ultrahold® Strong by the company BASF, the copolymers of methacrylic acid and of methyl methacrylate sold under the name Eudragit® L by the company Rohm Pharma, the vinyl acetate/vinyl tert-butylbenzoate/crotonic acid terpolymers and the

crotonic acid/vinyl acetate/vinyl neododecanoate terpolymers sold under the name Resin 28-29-30 by the company National Starch, the copolymers of methacrylic acid and of ethyl acrylate sold under the name Luvimer® MAEX or MAE by the company BASF and the vinylpyrrolidone/acrylic acid/lauryl methacrylate terpolymers sold under the name Acrylidone® LM by the company ISP.

The amphoteric fixing polymers that can be used in accordance with the invention can be chosen from polymers containing units B and C distributed randomly in the polymer chain, in which B denotes a unit derived from a monomer containing at least one basic nitrogen atom and C denotes a unit derived from an acid monomer containing one or more carboxylic or sulfonic groups, or alternatively B and C can denote groups derived from carboxybetaine or sulfobetaine zwitterionic monomers;

B and C can also denote a cationic polymer chain containing primary, secondary, tertiary or quaternary amine groups, in which at least one of the amine groups bears a carboxylic or sulfonic group connected via a hydrocarbon-based group or alternatively B and C form part of a chain of a polymer containing an α,β -dicarboxylic ethylene unit in which one of the carboxylic groups has been made to react with a polyamine containing one or more primary or secondary amine groups.

The amphoteric fixing polymers corresponding to the definition given above that are more particularly preferred are chosen from the following polymers:

(1) polymers resulting from the copolymerization of a monomer derived from a vinyl compound bearing a carboxylic group such as, more particularly, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, α -chloroacrylic acid, and a basic monomer derived from a substituted vinyl compound containing at least one basic atom, such as, more particularly, dialkylaminoalkyl methacrylate and acrylate, dialkylaminoalkylmethacrylamides and -acrylamides. Such compounds are described in US patent No. 3 836 537.

(2) polymers containing units derived from:

a) at least one monomer chosen from acrylamides and methacrylamides substituted on the nitrogen atom with an alkyl group,

b) at least one acidic comonomer containing one or more reactive carboxylic groups, and

c) at least one basic comonomer such as esters containing primary, secondary, tertiary and quaternary amine substituents of acrylic and methacrylic acids and the product of quaternization of dimethylaminoethyl methacrylate with dimethyl or diethyl sulfate.

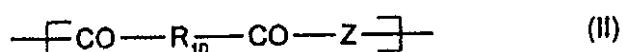
The N-substituted acrylamides or methacrylamides that are more particularly preferred according to the invention are the compounds in which the alkyl groups contain from 2 to 12 carbon atoms and more particularly N-ethylacrylamide, N-tert-butylacrylamide, N-tert-octylacrylamide, N-octylacrylamide, N-decylacrylamide, N-dodecylacrylamide and the corresponding methacrylamides.

The acidic comonomers are chosen more particularly from acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid and fumaric acid and alkyl monoesters, having 1 to 4 carbon atoms, of maleic or fumaric acids or anhydrides.

The preferred basic comonomers are aminoethyl, butylaminoethyl, N,N'-dimethylaminoethyl and N-tert-butylaminoethyl methacrylates.

The copolymers whose CTFA (4th edition, 1991) name is octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, such as the products sold under the name Amphomer® or Lovocryl® 47 by the company National Starch, are particularly used.

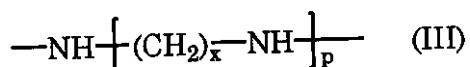
(3) crosslinked and acylated polyamino amides partially or totally derived from polyamino amides of general formula:



in which R_{10} represents a divalent group derived from a saturated dicarboxylic acid, a mono- or dicarboxylic aliphatic acid containing an ethylenic double bond, an ester of a lower alkanol, having 1 to 6 carbon atoms, of these acids, or a group derived from the addition of any one of the said acids to a bis(primary) or bis(secondary) amine,

and Z denotes a group derived from a bis(primary), mono- or bis(secondary) polyalkylene-polyamine and preferably represents:

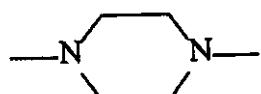
a) in proportions of from 60 to 100 mol%, the group



where $x = 2$ and $p = 2$ or 3 , or alternatively $x = 3$ and $p = 2$

this group being derived from diethylenetriamine, from triethylenetetra-amine or from dipropylenetriamine;

b) in proportions of from 0 to 40 mol%, the group (III) above in which $x = 2$ and $p = 1$ and which is derived from ethylenediamine, or the group derived from piperazine:

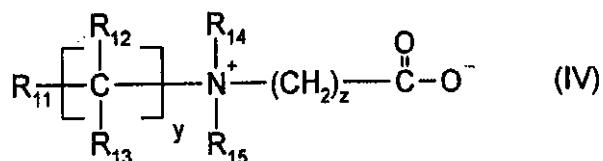


c) in proportions of from 0 to 20 mol%, the $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ group derived from hexamethylenediamine, these polyamino amides being crosslinked by reaction addition of a difunctional crosslinking agent chosen from epihalohydrins, diepoxides, dianhydrides and bis-unsaturated derivatives, using from 0.025 to 0.35 mol of crosslinking agent per amine group of the polyamino amide and acylated by the action of acrylic acid, chloroacetic acid or an alkane sultone, or salts thereof.

The saturated carboxylic acids are preferably chosen from acids having 6 to 10 carbon atoms, such as adipic acid, 2,2,4-trimethyladipic acid and 2,4,4-trimethyladipic acid, terephthalic acid, acids containing an ethylenic double bond, for instance acrylic acid, methacrylic acid and itaconic acid.

The alkane sultones used in the acylation are preferably propane sultone or butane sultone, the salts of the acylating agents are preferably the sodium or potassium salts.

(4) polymers containing zwitterionic units of formula:

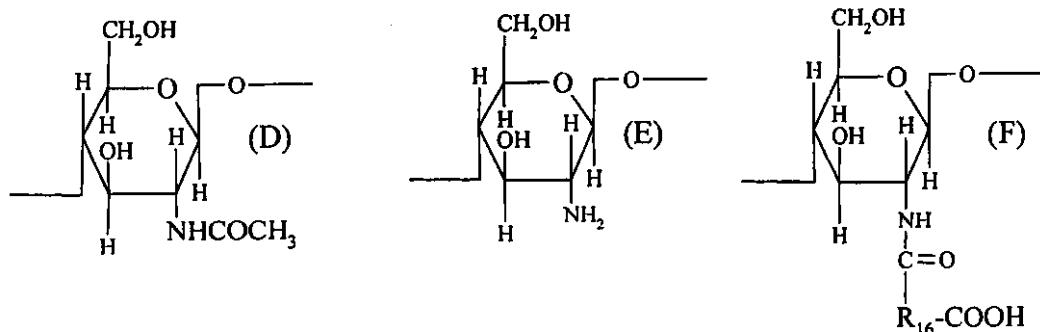


in which R_{11} denotes a polymerizable unsaturated group such as an acrylate, methacrylate, acrylamide or methacrylamide group, y and z represent an integer from 1 to 3, R_{12} and R_{13} represent a hydrogen atom, a methyl, ethyl or propyl group, R_{14} and R_{15} represent a hydrogen atom or an alkyl group such that the sum of the carbon atoms in R_{14} and R_{15} does not exceed 10.

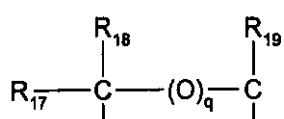
The polymers comprising such units can also contain units derived from non-zwitterionic monomers such as dimethyl or diethylaminoethyl acrylate or methacrylate or alkyl acrylates or methacrylates, acrylamides or methacrylamides or vinyl acetate.

By way of example, mention may be made of methyl methacrylate/methyl dimethylcarboxymethylammonioethylmethacrylate copolymers.

(5) chitosan-based polymers containing monomer units corresponding to the following formulae:



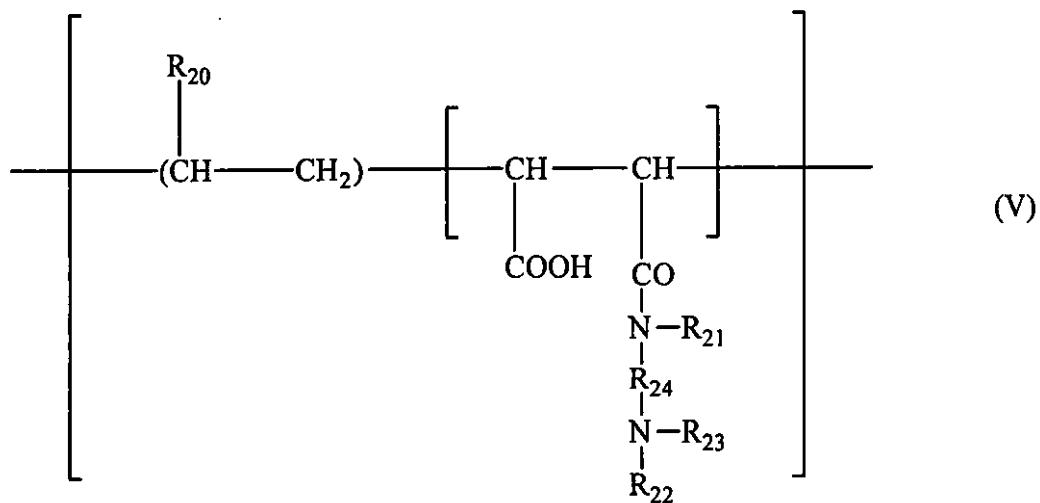
the unit (D) being present in proportions of between 0% and 30%, the unit (E) in proportions of between 5% and 50% and the unit (F) in proportions of between 30% and 90%, it being understood that, in this unit (F), R_{16} represents a group of formula:



in which, if $q = 0$, R_{17} , R_{18} and R_{19} , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom, a methyl, hydroxyl, acetoxy or amino residue, a monoalkylamine residue or a dialkylamine residue that are optionally interrupted by one or more nitrogen atoms and/or optionally substituted with one or more amine, hydroxyl, carboxyl, alkylthio or sulfonic groups, an alkylthio residue in which the alkyl group bears an amino residue, at least one of the groups R_{17} , R_{18} and R_{19} being, in this case, a hydrogen atom;

or, if $q = 1$, R_{17} , R_{18} and R_{19} each represent a hydrogen atom, as well as the salts formed by these compounds with bases or acids.

(6) polymers corresponding to the general formula (V) are described, for example, in French patent 1 400 366:



in which R_{20} represents a hydrogen atom, a CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ or phenyl group, R_{21} denotes a hydrogen atom or a lower alkyl group such as methyl or ethyl, R_{22} denotes a hydrogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_6$ lower alkyl group such as methyl or ethyl, R_{23} denotes a $\text{C}_1\text{-C}_6$ lower alkyl group such as methyl or ethyl or a group corresponding to the formula: $-\text{R}_{24}\text{-N}(\text{R}_{22})_2$, R_{24} representing

a $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ or $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ group, R_{22} having the meanings mentioned above.

(7) polymers derived from the N-carboxyalkylation of chitosan, such as N-carboxymethylchitosan or N-carboxybutylchitosan.

(8) amphoteric polymers of the type $-\text{D-X-D-X}$ chosen from:

a) polymers obtained by the action of chloroacetic acid or sodium **chloroacetate on compounds containing at least one unit of formula:



where D denotes a group

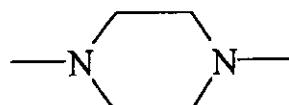


and X denotes the symbol E or E' , E or E' , which may be identical or different, denote a divalent group that is an alkylene group containing a straight or branched chain containing up to 7 carbon atoms in the main chain, which is unsubstituted or substituted with hydroxyl groups and which can contain, in addition to oxygen, nitrogen and sulfur atoms, 1 to 3 aromatic and/or heterocyclic rings; the oxygen, nitrogen and sulfur atoms being present in the form of ether, thioether, sulfoxide, sulfone, sulfonium, alkylamine or alkenylamine groups, hydroxyl, benzylamine, amine oxide, quaternary ammonium, amide, imide, alcohol, ester and/or urethane groups.

b) polymers of formula:



where D denotes a group



and X denotes the symbol E or E' and at least once E' ; E having the meaning given above and E' is a divalent group that is an alkylene group with a straight or branched chain having up to 7 carbon atoms in the main chain, which is unsubstituted or

substituted with one or more hydroxyl groups and containing one or more nitrogen atoms, the nitrogen atom being substituted with an alkyl chain that is optionally interrupted by an oxygen atom and necessarily containing one or more carboxyl functions or one or more hydroxyl functions and betainized by reaction with chloroacetic acid or sodium chloroacetate.

(9) (C₁-C₅)alkyl vinyl ether/maleic anhydride copolymers partially modified by semiamidation with an N,N-dialkylaminoalkylamine such as N,N-dimethylaminopropylamine or by semiesterification with an N,N-dialkylamino-alkanol. These copolymers can also contain other vinyl comonomers such as vinylcaprolactam.

Among the amphoteric fixing polymers mentioned above, the ones that are most particularly preferred according to the invention are those of the family (3), such as the copolymers whose CTFA name is octylacrylamide/acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer, such as the products sold under the names Amphomer®, Amphomer® LV 71 or Lovocryl® 47 by the company National Starch and those of the family (4) such as methyl methacrylate/methyl dimethylcarboxymethylammonioethylmethacrylate copolymers.

The nonionic fixing polymers that may be used according to the present invention are chosen, for example, from:

- polyalkyloxazolines;
- vinyl acetate homopolymers;
- copolymers of vinyl acetate and of acrylic ester;
- copolymers of vinyl acetate and of ethylene;
- copolymers of vinyl acetate and of maleic ester, for example of dibutyl maleate;
- copolymers of acrylic esters, for instance copolymers of alkyl acrylates and of alkyl methacrylates, such as the products sold by the company Rohm & Haas under the names Primal® AC-261 K and Eudragit® NE 30 D, by the company BASF under the name 8845, or by the company Hoechst under the name Appretan® N9212;

- copolymers of acrylonitrile and of a nonionic monomer chosen, for example, from butadiene and alkyl (meth)acrylates; mention may be made of the products sold under the name CJ 0601 B by the company Rohm & Haas;

- styrene homopolymers;

- copolymers of styrene and of an alkyl (meth)acrylate, such as the products Mowilith® LDM 6911, Mowilith® DM 611 and Mowilith® LDM 6070 sold by the company Hoechst, and the products Rhodopas® SD 215 and Rhodopas® DS 910 sold by the company Rhône-Poulenc;

- copolymers of styrene, of alkyl methacrylate and of alkyl acrylate;

- copolymers of styrene and of butadiene;

- copolymers of styrene, of butadiene and of vinylpyridine;

- copolymers of alkyl acrylate and of urethane;

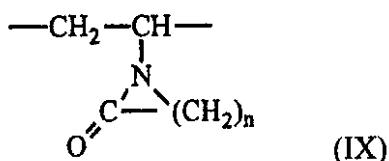
- polyamides;

- vinylactam homopolymers and copolymers.

The alkyl groups in the nonionic polymers mentioned above preferably have from 1 to 6 carbon atoms.

According to the present invention, the nonionic fixing polymers containing vinylactam units may be those described in patents US 3 770 683, US 3 929 735, US 4 521 504, US 5 158 762 and US 5 506 315 and in patent applications WO 94/121148, WO 96/06592 and WO 96/10593. They may be in pulverulent form or in the form of a solution or suspension.

The homopolymers or copolymers containing vinylactam units comprise units of formula (IX):



in which n is independently 3, 4 or 5.

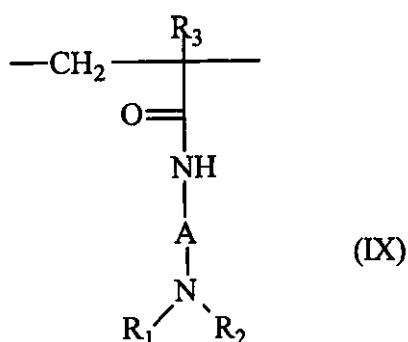
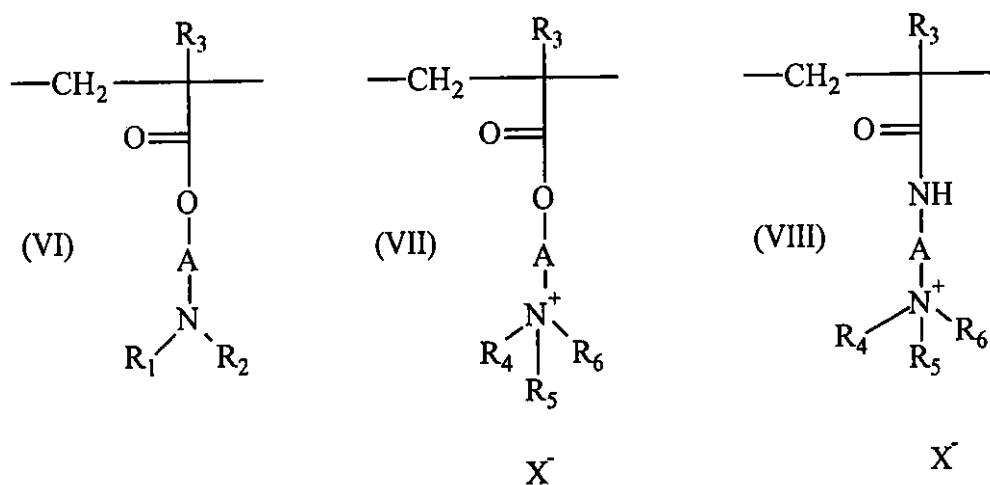
The number-average molar mass of the polymers containing vinylactam units is generally greater than about 5000, preferably between about 10 000 and 1 000 000 and more preferably between about 10 000 and 100 000.

Among these fixing polymers, mention may be made of polyvinylpyrrolidones such as those sold under the name Luviskol® K30 by the company BASF; polyvinylcaprolactams such as those sold under the name Luviskol® PLUS by the company BASF; poly(vinylpyrrolidone/vinyl acetate) copolymers such as those sold under the name PVPVA® S630L by the company ISP, Luviskol® VA 73, VA 64, VA 55, VA 37 and VA 28 by the company BASF; and poly(vinylpyrrolidone/vinyl acetate/vinyl propionate) terpolymers, for instance those sold under the name Luviskol® VAP 343 by the company BASF.

Cationic film-forming polymers may also be used; they are preferably chosen from polymers containing primary, secondary, tertiary and/or quaternary amine groups forming part of the polymer chain or directly attached thereto, and having a number-average molecular weight of between 500 and about 5 000 000 and preferably between 1000 and 3 000 000.

Among these polymers mention may be made more particularly of the following cationic polymers.

(1) Homopolymers or copolymers derived from acrylic or methacrylic esters or amides and comprising at least one of the units of formula (VI), (VII), (VIII) or (IX) below:



in which:

R_3 denotes a hydrogen atom or a CH_3 radical;

A represents a linear or branched alkyl group containing 1 to 6 carbon atoms, preferably 2 or 3 carbon atoms, or a hydroxyalkyl group containing 1 to 4 carbon atoms;

R_4 , R_5 and R_6 , which may be identical or different, represent an alkyl group containing from 1 to 18 carbon atoms or a benzyl radical and preferably an alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms;

R_1 and R_2 , which may be identical or different, represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 6 carbon atoms, and preferably methyl or ethyl;

X^- denotes an anion derived from an inorganic or organic acid, such as a methosulfate anion or a halide such as chloride or bromide.

The polymers of family (1) can also contain one or more units derived from comonomers which may be chosen from the family of acrylamides, methacrylamides, diacetone acrylamides, acrylamides and methacrylamides substituted on the nitrogen with lower (C₁-C₄) alkyls, acrylic or methacrylic acids or esters thereof, vinylactams such as vinylpyrrolidone or vinylcaprolactam, and vinyl esters.

Thus, among these polymers of family (1), mention may be made of:

- copolymers of acrylamide and of dimethylaminoethyl methacrylate quaternized with dimethyl sulfate or with a dimethyl halide, such as the product sold under the name Hercofloc by the company Hercules,

- the copolymers of acrylamide and of methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride described, for example, in patent application EP-A-080 976 and sold under the name Bina Quat P 100 by the company Ciba Geigy,

- the copolymer of acrylamide and of methacryloyloxyethyltrimethylammonium methosulfate sold under the name Reten by the company Hercules,

- quaternized or non-quaternized vinylpyrrolidone/dialkylaminoalkyl acrylate or methacrylate copolymers, such as the products sold under the name "Gafquat" by the company ISP, such as, for example, "Gafquat 734" or "Gafquat 755", or alternatively the products known as "Copolymer 845, 958 and 937". These polymers are described in detail in French patents 2 077 143 and 2 393 573,

- dimethylaminoethyl methacrylate/vinylcaprolactam/vinylpyrrolidone terpolymers, such as the product sold under the name Gaffix VC 713 by the company ISP,

- vinylpyrrolidone/methacrylamidopropyldimethylamine copolymers sold in particular under the name Styleze CC 10 by ISP, and

- quaternized vinylpyrrolidone/dimethylaminopropyl methacrylamide copolymers such as the product sold under the name "Gafquat HS 100" by the company ISP.

(2) The cellulose ether derivatives containing quaternary ammonium groups, described in French patent 1 492 597, and in particular polymers sold under the name "JR" (JR 400, JR 125 and JR 30M) or "LR" (LR 400 or LR 30M) by the company Union Carbide Corporation. These polymers are also defined in the CTFA dictionary as quaternary ammoniums of hydroxyethylcellulose that have reacted with an epoxide substituted with a trimethylammonium group.

(3) Cationic cellulose derivatives such as cellulose copolymers or cellulose derivatives grafted with a water-soluble quaternary ammonium monomer, and described in particular in patent US 4 131 576, such as hydroxyalkylcelluloses, for instance hydroxymethyl-, hydroxyethyl- or hydroxypropylcelluloses grafted, in particular, with a methacryloylethyltrimethylammonium, methacrylamidopropyltrimethylammonium or dimethyldiallylammonium salt.

The commercial products corresponding to this definition are more particularly the products sold under the names "Celquat L 200" and "Celquat H 100" by the company National Starch.

(4) The cationic polysaccharides described more particularly in patents US 3 589 578 and US 4 031 307, such as guar gums containing cationic trialkylammonium groups. Guar gums modified with a salt (e.g. chloride) of 2,3-epoxypropyltrimethylammonium are used, for example.

Such products are sold in particular under the trade names Jaguar C13 S, Jaguar C 15, Jaguar C 17 and Jaguar C162 by the company Meyhall.

(5) Polymers consisting of piperazinyl units and of divalent alkylene or hydroxyalkylene radicals containing straight or branched chains, optionally interrupted by oxygen, sulfur or nitrogen atoms or by aromatic or heterocyclic rings, as well as the oxidation and/or quaternization products of these polymers. Such polymers are described, in particular, in French patents 2 162 025 and 2 280 361.

(6) Water-soluble polyamino amides prepared in particular by polycondensation of an acidic compound with a polyamine; these polyamino amides can be crosslinked with an epihalohydrin, a diepoxide, a dianhydride, an unsaturated

dianhydride, a bis-unsaturated derivative, a bis-halohydrin, a bis-azetidinium, a bis-haloacyldiamine, a bis-alkyl halide or alternatively with an oligomer resulting from the reaction of a difunctional compound which is reactive with a bis-halohydrin, a bis-azetidinium, a bis-haloacyldiamine, a bis-alkyl halide, an epihalohydrin, a diepoxide or a bis-unsaturated derivative; the crosslinking agent being used in proportions ranging from 0.025 to 0.35 mol per amine group of the polyamino amide; these polyamino amides can be alkylated or, if they contain one or more tertiary amine functions, they can be quaternized. Such polymers are described, in particular, in French patents 2 252 840 and 2 368 508.

(7) The polyamino amide derivatives resulting from the condensation of polyalkylene polyamines with polycarboxylic acids followed by alkylation with difunctional agents. Mention may be made, for example, of adipic acid/dialkylamino-hydroxyalkyldialkylenetriamine polymers in which the alkyl radical contains from 1 to 4 carbon atoms and preferably denotes methyl, ethyl or propyl. Such polymers are described in particular in French patent 1 583 363.

Among these derivatives, mention may be made more particularly of the adipic acid/dimethylaminohydroxypropyl/diethylenetriamine polymers sold under the name Cartaretine F, F4 or F8 by the company Sandoz.

(8) The polymers obtained by reaction of a polyalkylene polyamine containing two primary amine groups and at least one secondary amine group with a dicarboxylic acid chosen from diglycolic acid and saturated aliphatic dicarboxylic acids having from 3 to 8 carbon atoms. The molar ratio between the polyalkylene polyamine and the dicarboxylic acid is between 0.8:1 and 1.4:1; the polyamino amide resulting therefrom is reacted with epichlorohydrin in a molar ratio of epichlorohydrin relative to the secondary amine group of the polyamino amide of between 0.5:1 and 1.8:1. Such polymers are described in particular in US patents 3 227 615 and 2 961 347.

Polymers of this type are sold in particular under the name Hercosett 57 by the company Hercules Inc. or alternatively under the name PD 170 or Delsette 101 by

the company Hercules in the case of the adipic acid/epoxypropyl/diethylenetriamine copolymer.

(9) Quaternary polymers of vinylpyrrolidone and of vinylimidazole, such as, for example, the products sold under the names Luviquat FC 905, FC 550 and FC 370 by the company BASF.

Other cationic polymers that can be used in the context of the invention are polyalkyleneimines, in particular polyethyleneimines, polymers containing vinylpyridine or vinylpyridinium units, condensates of polyamines and of epichlorohydrin, quaternary polyureylenes and chitin derivatives.

In the present invention, it is also possible to use as fixing polymer hydrocarbon-based polymers containing silicone grafts and silicones containing hydrocarbon-based grafts. It is also possible to use polyurethanes other than the cationic polyurethanes of elastic nature. These different compounds may be nonionic, cationic, anionic or amphoteric.

A fixing polyurethane used in the present invention may also advantageously comprise at least one polysiloxane block and its base repeating unit corresponds, for example, to the general formula (VII):

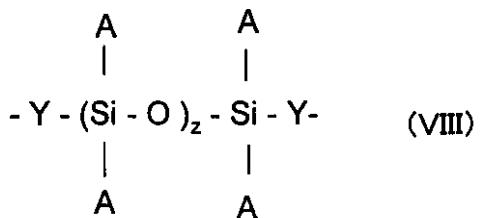


in which

- P is a polysiloxane segment, and

- R is a divalent group chosen from alkylene groups of aromatic, C₁ to C₂₀ aliphatic or C₁ to C₂₀ cycloaliphatic type, these groups being substituted or unsubstituted.

Advantageously, the polysiloxane segment P corresponds to the general formula (VIII) below:



in which:

- the groups A, which may be identical or different, are chosen firstly from C₁-C₂₀ monovalent hydrocarbon-based groups free or substantially free of ethylenic unsaturation and, secondly, aromatic groups,
- Y represents a divalent hydrocarbon-based group, and
- z represents an integer chosen such that the average molecular mass of the polysiloxane segment is between 300 and 10 000.

In general, the divalent group Y is chosen from the alkylene groups of formula -(CH₂)_a-², in which a represents an integer that may be between 1 and 10.

The groups A may be chosen from alkyl groups, in particular methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl and octadecyl groups; cycloalkyl groups, in particular the cyclohexyl group; aryl groups, especially phenyl and naphthyl; arylalkyl groups, especially benzyl and phenylethyl, and also tolyl and xylyl groups.

Examples of fixing polyurethanes that may especially be mentioned include the dimethylolpropionic acid/isophorone diisocyanate/neopentyl glycol/polyesterdiols copolymer (also known under the name polyurethane-1, INCI name) sold under the brand name Luviset® PUR by the company BASF, and the dimethylolpropionic acid/isophorone diisocyanate/neopentyl glycol/polyesterdiols/silicone diamine copolymer (also known under the name polyurethane-6, INCI name) sold under the brand name Luviset® Si PUR A by the company BASF.

The concentration of additional fixing polymer in the composition according to the present invention is between 0.05% and 10%, preferably between 0.1% and 5% and even more preferably between 0.2% and 3% by weight relative to the total weight of the composition.

According to a second preferred mode, the compositions according to the present invention also contain at least one thickening polymer, also known as a "rheology modifier".

The rheology modifiers may be chosen from fatty acid amides (coconut diethanolamide or monoethanolamide, or oxyethylenated monoethanolamide of carboxylic acid alkyl ether), cellulose-based thickeners (hydroxyethylcellulose, hydroxypropylcellulose or carboxymethylcellulose), guar gum and its derivatives (hydroxypropyl guar), gums of microbial origin (xanthan gum, scleroglucan gum), crosslinked homopolymers of acrylic acid or of acrylamidopropanesulfonic acid, and associative thickening polymers as described below.

These associative polymers are water-soluble polymers capable, in an aqueous medium, of reversibly combining with each other or with other molecules.

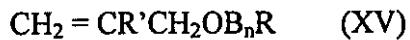
Their chemical structure comprises hydrophilic zones and hydrophobic zones characterized by at least one fatty chain.

The associative polymers may be of anionic, cationic, amphoteric or, preferably, nonionic type.

Their concentration may range from about 0.01% to 10% and preferably from 0.1% to 5% by weight relative to the total weight of the composition according to the invention.

Among the associative polymers of anionic type that may be mentioned are:

- (I) those comprising at least one hydrophilic unit and at least one fatty-chain allyl ether unit, more particularly those whose hydrophilic unit consists of an ethylenic unsaturated anionic monomer, more particularly of a vinylcarboxylic acid and most particularly of an acrylic acid or a methacrylic acid or mixtures thereof, the fatty-chain allyl ether unit of which corresponds to the monomer of formula (XV) below:



in which R' denotes H or CH_3 , B denotes an ethyleneoxy radical, n is zero or denotes an integer ranging from 1 to 100, R denotes a hydrocarbon-based radical chosen from alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl and cycloalkyl radicals, containing from 8 to 30 carbon atoms, preferably 10 to 24 carbon atoms and even more particularly from 12 to 18 carbon atoms. A unit of formula (XV) that is more particularly

preferred is a unit in which R' denotes H, n is equal to 10 and R denotes a stearyl (C₁₈) radical.

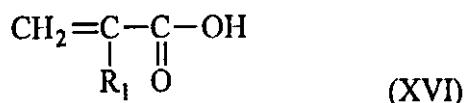
Anionic associative polymers of this type are described and prepared, according to an emulsion polymerization process, in patent EP-0 216 479.

Among these anionic associative polymers that are particularly preferred according to the invention are polymers formed from 20% to 60% by weight of acrylic acid and/or of methacrylic acid, from 5% to 60% by weight of lower alkyl (meth)acrylates, from 2% to 50% by weight of fatty-chain allyl ether of formula (XV), and from 0% to 1% by weight of a crosslinking agent which is a well-known copolymerizable unsaturated polyethylenic monomer, for instance diallyl phthalate, allyl (meth)acrylate, divinylbenzene, (poly)ethylene glycol dimethacrylate or methylenebisacrylamide.

Among the latter polymers, those most particularly preferred are crosslinked terpolymers of methacrylic acid, of ethyl acrylate and of polyethylene glycol (10 EO) stearyl alcohol ether (Steareth-10), in particular those sold by the company Allied Colloids under the names Salcare SC 80® and Salcare SC 90®, which are aqueous 30% emulsions of a crosslinked terpolymer of methacrylic acid, of ethyl acrylate and of steareth-10 allyl ether (40/50/10).

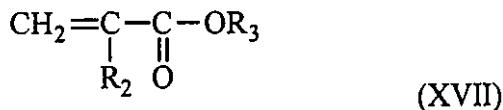
- (II) those comprising at least one hydrophilic unit of unsaturated olefinic carboxylic acid type, and at least one hydrophobic unit of (C₁₀-C₃₀)alkyl ester of unsaturated carboxylic acid type.

Preferably, these polymers are chosen from those in which the hydrophilic unit of unsaturated olefinic carboxylic acid type corresponds to the monomer of formula (XVI) below:



in which R₁ denotes H, CH₃, or C₂H₅, that is to say acrylic acid, methacrylic acid or ethacrylic acid units, and in which the hydrophobic unit of (C₁₀-C₃₀)alkyl

ester of unsaturated carboxylic acid type corresponds to the monomer of formula (XVII) below:



in which R₂ denotes H or CH₃ or C₂H₅ (that is to say acrylate, methacrylate or ethacrylate units) and preferably H (acrylate units) or CH₃ (methacrylate units), R₃ denoting a C₁₀-C₃₀ and preferably C₁₂-C₂₂ alkyl radical.

(C₁₀-C₃₀) alkyl esters of unsaturated carboxylic acids according to the invention include, for example, lauryl acrylate, stearyl acrylate, decyl acrylate, isodecyl acrylate and dodecyl acrylate, and the corresponding methacrylates, lauryl methacrylate, stearyl methacrylate, decyl methacrylate, isodecyl methacrylate and dodecyl methacrylate.

Anionic polymers of this type are described and prepared, for example, according to patents US 3 915 921 and US 4 509 949.

Among the anionic associative polymers of this type that will be used more particularly are polymers formed from a monomer mixture comprising:

- (i) essentially acrylic acid,
- (ii) an ester of formula (XVII) described above in which R₂ denotes H or CH₃, R₃ denoting an alkyl radical containing from 12 to 22 carbon atoms, and
- (iii) a crosslinking agent, which is a well-known copolymerizable unsaturated polyethylenic monomer, for instance diallyl phthalate, allyl (meth)acrylate, divinylbenzene, (poly)ethylene glycol dimethacrylate and methylenebisacrylamide.

Among anionic associative polymers of this type that will be used more particularly are those consisting of from 95% to 60% by weight of acrylic acid (hydrophilic unit), 4% to 40% by weight of C₁₀-C₃₀ alkyl acrylate (hydrophobic unit) and 0% to 6% by weight of crosslinking polymerizable monomer, or alternatively those consisting of from 98% to 96% by weight of acrylic acid (hydrophilic unit), 1%

to 4% by weight of C₁₀-C₃₀ alkyl acrylate (hydrophobic unit) and 0.1% to 0.6% by weight of crosslinking polymerizable monomer such as those described above.

Among the said above polymers, those most particularly preferred according to the present invention are the products sold by the company Goodrich under the trade names Pemulen TR1[®], Pemulen TR2[®] and Carbopol 1382[®], and even more preferentially Pemulen TR1[®], and the product sold by the company SEPPIC under the name Coatex SX[®].

- (III) maleic anhydride/C₃₀-C₃₈ α -olefin/alkyl maleate terpolymers, such as the product (maleic anhydride/C₃₀-C₃₈ α -olefin/isopropyl maleate copolymer) sold under the name Performa V 1608[®] by the company Newphase Technologies.

- (IV) acrylic terpolymers comprising:

(a) about 20% to 70% by weight of a carboxylic acid containing α,β -monoethylenic unsaturation,

(b) about 20% to 80% by weight of a non-surfactant monomer containing α,β -monoethylenic unsaturation other than (a),

(c) about 0.5% to 60% by weight of a nonionic monourethane which is the product of reaction of a monohydric surfactant with a monoisocyanate containing monoethylenic unsaturation,

such as those described in patent application EP-A-0 173 109 and more particularly the terpolymer described in Example 3, namely a methacrylic acid/methyl acrylate/behenyl alcohol dimethyl-meta-isopropenylbenzylisocyanate ethoxylated (40 EO) terpolymer, as an aqueous 25% dispersion.

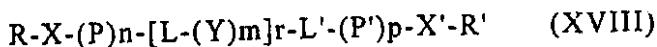
- (V) copolymers comprising among their monomers a carboxylic acid containing α,β -monoethylenic unsaturation and an ester of a carboxylic acid containing α,β -monoethylenic unsaturation and of an oxyalkylenated fatty alcohol.

Preferentially, these compounds also comprise as monomer an ester of a carboxylic acid containing α,β -monoethylenic unsaturation and of a C₁-C₄ alcohol.

An example of a compound of this type that may be mentioned is Aculyn 22® sold by the company Rohm & Haas, which is a methacrylic acid/ethyl acrylate/stearyl methacrylate oxyalkylenated terpolymer.

Among the associative polymers of cationic type that may be mentioned are:

-(I) cationic associative polyurethanes, the family of which has been described by the Applicant in French patent application No. 00/09609; it may be represented by the general formula (XVIII) below:



in which:

R and R', which may be identical or different, represent a hydrophobic group or a hydrogen atom;

X and X', which may be identical or different, represent a group comprising an amine function optionally bearing a hydrophobic group, or alternatively a group L";

L, L' and L", which may be identical or different, represent a group derived from a diisocyanate;

P and P', which may be identical or different, represent a group comprising an amine function optionally bearing a hydrophobic group;

Y represents a hydrophilic group;

r is an integer between 1 and 100, preferably between 1 and 50 and in particular between 1 and 25;

n, m and p each range, independently of each other, from 0 to 1000;

the molecule containing at least one protonated or quaternized amine function and at least one hydrophobic group.

In one preferred embodiment of these polyurethanes, the only hydrophobic groups are the groups R and R' at the chain ends.

One preferred family of cationic associative polyurethanes is the one corresponding to formula (XVIII) described above and in which:

R and R' both independently represent a hydrophobic group,

X and X' each represent a group L",
n and p are between 1 and 1000, and
L, L', L", P, P', Y and m have the meaning given above.

Another preferred family of cationic associative polyurethanes is the one corresponding to formula (XVIII) above in which:

R and R' both independently represent a hydrophobic group, X and X' each represent a group L", n and p are 0, and L, L', L", Y and m have the meaning given above.

The fact that n and p are 0 means that these polymers do not comprise units derived from a monomer containing an amine function, incorporated into the polymer during the polycondensation. The protonated amine functions of these polyurethanes result from the hydrolysis of excess isocyanate functions, at the chain end, followed by alkylation of the primary amine functions formed with alkylating agents containing a hydrophobic group, i.e. compounds of the type RQ or R'Q, in which R and R' are as defined above and Q denotes a leaving group such as a halide, a sulfate, etc.

Yet another preferred family of cationic associative polyurethanes is the one corresponding to formula (XVIII) above in which:

R and R' both independently represent a hydrophobic group,
X and X' both independently represent a group comprising a quaternary amine,

n and p are zero, and
L, L', Y and m have the meaning given above.

The number-average molecular mass of the cationic associative polyurethanes is preferably between 400 and 500 000, in particular between 1000 and 400 000 and ideally between 1000 and 300 000.

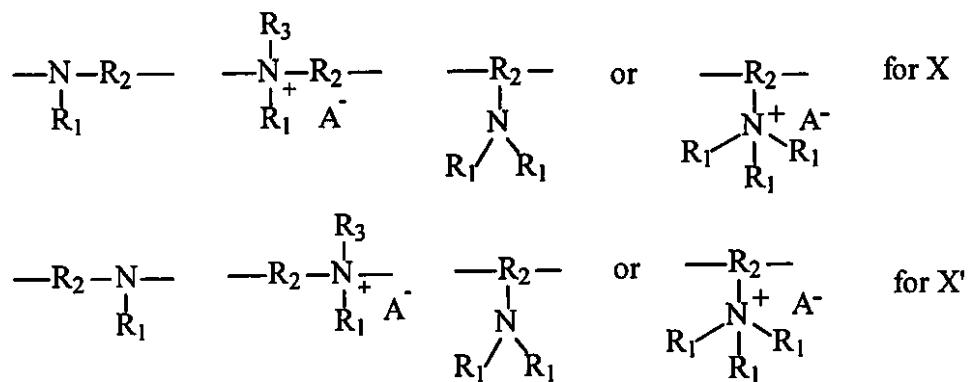
The expression "hydrophobic group" means a radical or polymer containing a saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbon-based chain, which may contain one or more hetero atoms such as P, O, N or S, or a radical containing a

perfluoro or silicone chain. When the hydrophobic group denotes a hydrocarbon-based radical, it comprises at least 10 carbon atoms, preferably from 10 to 30 carbon atoms, in particular from 12 to 30 carbon atoms and more preferably from 18 to 30 carbon atoms.

Preferentially, the hydrocarbon-based group is derived from a monofunctional compound.

By way of example, the hydrophobic group may be derived from a fatty alcohol such as stearyl alcohol, dodecyl alcohol or decyl alcohol. It may also denote a hydrocarbon-based polymer such as, for example, polybutadiene.

When X and/or X' denote(s) a group comprising a tertiary or quaternary amine, X and/or X' may represent one of the following formulae:



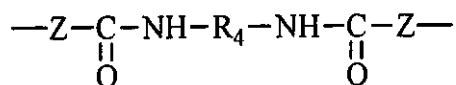
in which:

R₂ represents a linear or branched alkylene radical containing from 1 to 20 carbon atoms, optionally comprising a saturated or unsaturated ring, or an arylene radical, one or more of the carbon atoms possibly being replaced with a hetero atom chosen from N, S, O and P;

R₁ and R₃, which may be identical or different, denote a linear or branched C₁-C₃₀ alkyl or alkenyl radical or an aryl radical, at least one of the carbon atoms possibly being replaced with a hetero atom chosen from N, S, O and P;

A⁻ is a physiologically acceptable counterion.

The groups L, L' and L" represent a group of formula:

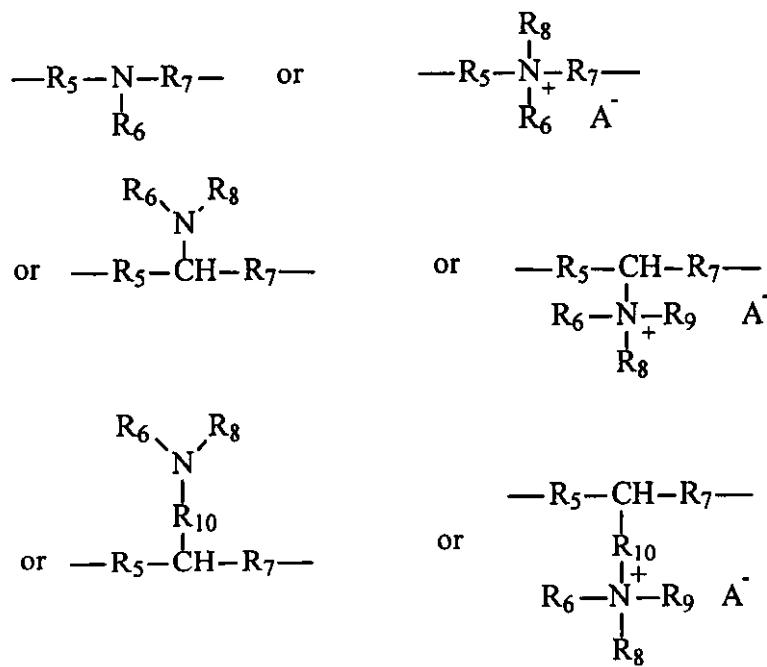


in which:

Z represents -O-, -S- or -NH-; and

R₄ represents a linear or branched alkylene radical containing from 1 to 20 carbon atoms, optionally comprising a saturated or unsaturated ring, or an arylene radical, one or more of the carbon atoms possibly being replaced with a hetero atom chosen from N, S, O and P.

The groups P and P' comprising an amine function may represent at least one of the following formulae:



in which:

R₅ and R₇ have the same meanings as R₂ defined above;

R₆, R₈ and R₉ have the same meanings as R₁ and R₃ defined above;

R₁₀ represents a linear or branched, optionally unsaturated alkylene group possibly containing one or more hetero atoms chosen from N, O, S and P; and

A⁻ is a physiologically acceptable counterion.

As regards the meaning of Y, the term "hydrophilic group" means a polymeric or non-polymeric water-soluble group.

By way of example, when it is not a polymer, mention may be made of ethylene glycol, diethylene glycol and propylene glycol.

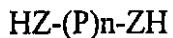
When it is a hydrophilic polymer, in accordance with one preferred embodiment, mention may be made, for example, of polyethers, sulfonated polyesters, sulfonated polyamides or a mixture of these polymers. The hydrophilic compound is preferentially a polyether and in particular a poly(ethylene oxide) or poly(propylene oxide).

The cationic associative polyurethanes of formula (XVIII) that may be used according to the invention are formed from diisocyanates and from various compounds with functions containing a labile hydrogen. The functions containing a labile hydrogen may be alcohol, primary or secondary amine or thiol functions, giving, after reaction with the diisocyanate functions, polyurethanes, polyureas and polythioureas, respectively. The expression "polyurethanes which can be used according to the present invention" encompasses these three types of polymer, namely polyurethanes per se, polyureas and polythioureas, and also copolymers thereof.

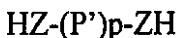
A first type of compound involved in the preparation of the polyurethane of formula (XVIII) is a compound comprising at least one unit containing an amine function. This compound may be multifunctional, but the compound is preferentially difunctional, that is to say that, according to one preferential embodiment, this compound comprises two labile hydrogen atoms borne, for example, by a hydroxyl, primary amine, secondary amine or thiol function. A mixture of multifunctional and difunctional compounds in which the percentage of multifunctional compounds is low may also be used.

As mentioned above, this compound may comprise more than one unit containing an amine function. In this case, it is a polymer bearing a repetition of the unit containing an amine function.

Compounds of this type may be represented by one of the following formulae:



or



in which Z, P, P', n and p are as defined above.

Examples of compounds containing an amine function that may be mentioned include N-methyldiethanolamine, N-tert-butyldiethanolamine and N-sulfoethyldiethanolamine.

The second compound involved in the preparation of the polyurethane of formula (XVIII) is a diisocyanate corresponding to the formula:



in which R₄ is as defined above.

By way of example, mention may be made of methylenediphenyl diisocyanate, methylenecyclohexane diisocyanate, isophorone diisocyanate, toluene diisocyanate, naphthalene diisocyanate, butane diisocyanate and hexane diisocyanate.

A third compound involved in the preparation of the polyurethane of formula (XVIII) is a hydrophobic compound intended to form the terminal hydrophobic groups of the polymer of formula (XVIII).

This compound consists of a hydrophobic group and of a function containing a labile hydrogen, for example a hydroxyl, primary or secondary amine, or thiol function.

By way of example, this compound may be a fatty alcohol such as, in particular, stearyl alcohol, dodecyl alcohol or decyl alcohol. When this compound comprises a polymeric chain, it may be, for example, α -hydroxylated hydrogenated polybutadiene.

The hydrophobic group of the polyurethane of formula (XVIII) may also result from the quaternization reaction of the tertiary amine of the compound comprising at least one tertiary amine unit. Thus, the hydrophobic group is

introduced via the quaternizing agent. This quaternizing agent is a compound of the type RQ or R'Q, in which R and R' are as defined above and Q denotes a leaving group such as a halide, a sulfate, etc.

The cationic associative polyurethane may also comprise a hydrophilic block. This block is provided by a fourth type of compound involved in the preparation of the polymer. This compound may be multifunctional. It is preferably difunctional. It is also possible to have a mixture in which the percentage of multifunctional compound is low.

The functions containing a labile hydrogen are alcohol, primary or secondary amine or thiol functions. This compound may be a polymer terminated at the chain ends with one of these functions containing a labile hydrogen.

By way of example, when it is not a polymer, mention may be made of ethylene glycol, diethylene glycol and propylene glycol.

When it is a hydrophilic polymer, mention may be made, for example, of polyethers, sulfonated polyesters and sulfonated polyamides, or a mixture of these polymers. The hydrophilic compound is preferentially a polyether and especially a poly(ethylene oxide) or poly(propylene oxide).

The hydrophilic group termed Y in formula (XVIII) is optional. Specifically, the units containing a quaternary amine or protonated function may suffice to provide the solubility or water-dispersibility required for this type of polymer in an aqueous solution.

Although the presence of a hydrophilic group Y is optional, cationic associative polyurethanes comprising such a group are, however, preferred.

-(II) quaternized cellulose derivatives and polyacrylates containing non-cyclic amine side groups.

The quaternized cellulose derivatives are, in particular:

- quaternized celluloses modified with groups comprising at least one fatty chain, such as alkyl, arylalkyl or alkylaryl groups containing at least 8 carbon atoms, or mixtures thereof.

- quaternized hydroxyethylcelluloses modified with groups comprising at least one fatty chain, such as alkyl, arylalkyl or alkylaryl groups containing at least 8 carbon atoms, or mixtures thereof.

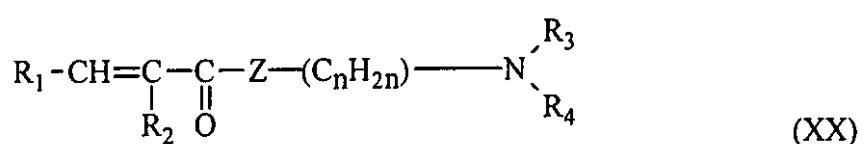
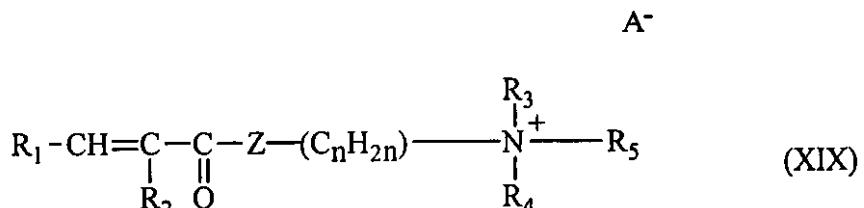
The alkyl radicals borne by the above quaternized celluloses or hydroxyethylcelluloses preferably contain from 8 to 30 carbon atoms. The aryl radicals preferably denote phenyl, benzyl, naphthyl or anthryl groups.

Examples of quaternized alkylhydroxyethylcelluloses containing C₈-C₃₀ fatty chains that may be mentioned include the products Quatrisoft LM 200[®], Quatrisoft LM-X 529-18-A[®], Quatrisoft LM-X 529-18B[®] (C₁₂ alkyl) and Quatrisoft LM-X 529-8[®] (C₁₈ alkyl) sold by the company Amerchol, and the products Crodacel QM[®], Crodacel QL[®] (C₁₂ alkyl) and Crodacel QS[®] (C₁₈ alkyl) sold by the company Croda.

The amphoteric associative polymers are preferably chosen from those comprising at least one non-cyclic cationic unit. Even more particularly, the ones that are preferred are those prepared from or comprising 1 to 20 mol%, preferably 1.5 to 15 mol% and even more particularly 1.5 to 6 mol% of fatty-chain monomer relative to the total number of moles of monomers.

The amphoteric associative polymers that are preferred according to the invention comprise or are prepared by copolymerizing:

1) at least one monomer of formula (XIX) or (XX):



in which R_1 and R_2 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical, R_3 , R_4 and R_5 , which may be identical or different, represent a linear or branched alkyl radical containing from 1 to 30 carbon atoms,

Z represents an NH group or an oxygen atom,

n is an integer from 2 to 5,

A^- is an anion derived from an organic or mineral acid, such as a methosulfate anion or a halide such as chloride or bromide;

2) at least one monomer of formula (XXI)



in which R_6 and R_7 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical;

and

3) at least one monomer of formula (XXII):



in which R_6 and R_7 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom or a methyl radical, X denotes an oxygen or nitrogen atom and R_8 denotes a linear or branched alkyl radical containing from 1 to 30 carbon atoms;

at least one of the monomers of formula (XIX), (XX) or (XXII) comprising at least one fatty chain.

The monomers of formulae (XIX) and (XX) of the present invention are preferably chosen from the group consisting of:

- dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl acrylate,

- diethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate,

- dimethylaminopropyl methacrylate, dimethylaminopropyl acrylate,

- dimethylaminopropylmethacrylamide, dimethylaminopropylacrylamide,

these monomers optionally being quaternized, for example with a $C_1\text{-}C_4$ alkyl halide or a $C_1\text{-}C_4$ dialkyl sulfate.

More particularly, the monomer of formula (XIX) is chosen from acrylamidopropyltrimethylammonium chloride and methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride.

The monomers of formula (XXI) of the present invention are preferably chosen from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and 2-methylcrotonic acid. More particularly, the monomer of formula (XXI) is acrylic acid.

The monomers of formula (XXII) of the present invention are preferably chosen from the group consisting of C₁₂-C₂₂ and more particularly C₁₆-C₁₈ alkyl acrylates or methacrylates.

The monomers constituting the fatty-chain amphoteric polymers of the invention are preferably already neutralized and/or quaternized.

The ratio of the number of cationic charges/anionic charges is preferably equal to about 1.

The amphoteric associative polymers according to the invention preferably comprise from 1 mol% to 10 mol% of the monomer comprising a fatty chain (monomer of formula (XIX), (XX) or (XXII)), and preferably from 1.5 mol% to 6 mol%.

The weight-average molecular weights of the amphoteric associative polymers according to the invention may range from 500 to 50 000 000 and are preferably between 10 000 and 5 000 000.

The amphoteric associative polymers according to the invention may also contain other monomers such as nonionic monomers and in particular such as C₁-C₄ alkyl acrylates or methacrylates.

Amphoteric associative polymers according to the invention are described and prepared, for example, in patent application WO 98/44012.

Among the amphoteric associative polymers according to the invention, the ones that are preferred are acrylic acid/(meth)acrylamidopropyltrimethylammonium chloride/stearyl methacrylate terpolymers.

The associative polymers of nonionic type that may be used according to the invention are preferably chosen from:

-(1) celluloses modified with groups comprising at least one fatty chain;

examples that may be mentioned include:

- hydroxyethylcelluloses modified with groups comprising at least one fatty chain, such as alkyl, arylalkyl or alkylaryl groups, or mixtures thereof, and in which the alkyl groups are preferably C₈-C₂₂, for instance the product Natrosol Plus Grade 330 CS® (C₁₆ alkyls) sold by the company Aqualon, or the product Bermocoll EHM 100® sold by the company Berol Nobel,

- those modified with alkylphenyl polyalkylene glycol ether groups, such as the product Amercell Polymer HM-1500® (nonylphenyl polyethylene glycol (15) ether) sold by the company Amerchol.

-(2) hydroxypropyl guars modified with groups comprising at least one fatty chain, such as the product Esaflor HM 22® (C₂₂ alkyl chain) sold by the company Lamberti, and the products RE210-18® (C₁₄ alkyl chain) and RE205-1® (C₂₀ alkyl chain) sold by the company Rhône-Poulenc.

-(3) copolymers of vinylpyrrolidone and of fatty-chain hydrophobic monomers; examples that may be mentioned include:

- the products Antaron V216® or Ganex V216® (vinylpyrrolidone/hexadecene copolymer) sold by the company I.S.P.

- the products Antaron V220® or Ganex V220® (vinylpyrrolidone/eicosene copolymer) sold by the company I.S.P.

-(4) copolymers of C₁-C₆ alkyl methacrylates or acrylates and of amphiphilic monomers comprising at least one fatty chain, such as, for example, the oxyethylenated methyl acrylate/stearyl acrylate copolymer sold by the company Goldschmidt under the name Antil 208®.

-(5) copolymers of hydrophilic methacrylates or acrylates and of hydrophobic monomers comprising at least one fatty chain, such as, for example, the polyethylene glycol methacrylate/lauryl methacrylate copolymer.

-(6) polyurethane polyethers comprising in their chain both hydrophilic blocks usually of polyoxyethylenated nature and hydrophobic blocks which may be aliphatic sequences alone and/or cycloaliphatic and/or aromatic sequences.

-(7) polymers with an aminoplast ether skeleton containing at least one fatty chain, such as the Pure Thix® compounds sold by the company Sud-Chemie.

Preferably, the polyurethane polyethers comprise at least two hydrocarbon-based lipophilic chains containing from 6 to 30 carbon atoms, separated by a hydrophilic block, the hydrocarbon-based chains possibly being pendent chains, or chains at the end of the hydrophilic block. In particular, it is possible for one or more pendent chains to be included. In addition, the polymer may comprise a hydrocarbon-based chain at one end or at both ends of a hydrophilic block.

The polyurethane polyethers may be multiblock, in particular in triblock form. Hydrophobic blocks may be at each end of the chain (for example: triblock copolymer with a hydrophilic central block) or distributed both at the ends and in the chain (for example: multiblock copolymer). These same polymers may also be graft polymers or starburst polymers.

The nonionic fatty-chain polyurethane polyethers may be triblock copolymers in which the hydrophilic block is a polyoxyethylenated chain comprising from 50 to 1 000 oxyethylene groups. The nonionic polyurethane polyethers comprise a urethane linkage between the hydrophilic blocks, whence arises the name.

By extension, also included among the nonionic fatty-chain polyurethane polyethers are those in which the hydrophilic blocks are linked to the lipophilic blocks via other chemical bonds.

As examples of nonionic fatty-chain polyurethane polyethers that may be used in the invention, it is also possible to use Rheolate 205® containing a urea function, sold by the company Rheox, or Rheolate® 208, 204 or 212, and also Acrysol RM 184®.

Mention may also be made of the product Elfacos T210® containing a C₁₂₋₁₄ alkyl chain, and the product Elfacos T212® containing a C₁₈ alkyl chain, from Akzo.

The product DW 1206B[®] from Rohm & Haas containing a C₂₀ alkyl chain and a urethane linkage, sold at a solids content of 20% in water, may also be used.

It is also possible to use solutions or dispersions of these polymers, especially in water or in aqueous-alcoholic medium. Examples of such polymers that may be mentioned are Rheolate[®] 255, Rheolate[®] 278 and Rheolate[®] 244 sold by the company Rheox. The products DW 1206F and DW 1206J sold by the company Rohm & Haas may also be used.

The polyurethane polyethers that may be used according to the invention are in particular those described in the article by G. Fonnum, J. Bakke and Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

It is even more particularly preferred to use a polyurethane polyether that may be obtained by polycondensation of at least three compounds comprising (i) at least one polyethylene glycol comprising from 150 to 180 mol of ethylene oxide, (ii) stearyl alcohol or decyl alcohol, and (iii) at least one diisocyanate.

Such polyurethane polyethers are sold especially by the company Rohm & Haas under the names Aculyn 44[®] and Aculyn 46[®] [Aculyn 46[®] is a polycondensate of polyethylene glycol containing 150 or 180 mol of ethylene oxide, of stearyl alcohol and of methylenebis(4-cyclohexyl isocyanate) (SMDI), at 15% by weight in a matrix of maltodextrin (4%) and water (81%); Aculyn 44[®] is a polycondensate of polyethylene glycol containing 150 or 180 mol of ethylene oxide, of decyl alcohol and of methylenebis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), at 35% by weight in a mixture of propylene glycol (39%) and water (26%)].

According to a third preferred mode, the composition according to the present invention also contains at least one surfactant.

The surfactants that are suitable for carrying out the present invention are especially the following:

(i) Anionic surfactant(s):

By way of example of anionic surfactants that can be used, alone or as mixtures, in the context of the present invention, mention may be made in particular

(non-limiting list) of salts (in particular alkali metal salts, especially sodium salts, ammonium salts, amine salts, amino alcohol salts or magnesium salts) of the following compounds: alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkylamido ether sulfates, alkylarylpolyether sulfates, monoglyceride sulfates; alkyl sulfonates, alkyl phosphates, alkylamide sulfonates, alkylaryl sulfonates, α -olefin sulfonates, paraffin sulfonates; (C₆-C₂₄)alkyl sulfosuccinates, (C₆-C₂₄)alkyl ether sulfosuccinates, (C₆-C₂₄)alkylamide sulfosuccinates; (C₆-C₂₄)alkyl sulfoacetates; (C₆-C₂₄)acyl sarcosinates; and (C₆-C₂₄)acyl glutamates. It is also possible to use (C₆-C₂₄)alkylpolyglycoside carboxylic esters such as alkylglucoside citrates, alkylpolyglycoside tartrates and alkylpolyglycoside sulfosuccinates, alkylsulfo-succinamates; acyl isethionates and N-acyl taurates, the alkyl or acyl radical of all of these different compounds preferably containing from 12 to 20 carbon atoms and the aryl radical preferably denoting a phenyl or benzyl group. Among the anionic surfactants which can also be used, mention may also be made of fatty acid salts such as oleic, ricinoleic, palmitic and stearic acid salts, coconut oil acid or hydrogenated coconut oil acid; acyl lactylates in which the acyl radical contains 8 to 20 carbon atoms. It is also possible to use alkyl D-galactoside uronic acids and their salts, polyoxyalkylenated (C₆-C₂₄)alkyl ether carboxylic acids, polyoxyalkylenated (C₆-C₂₄)alkylaryl ether carboxylic acids, polyoxyalkylenated (C₆-C₂₄)alkylamido ether carboxylic acids and their salts, in particular those containing from 2 to 50 alkylene oxide groups, in particular ethylene oxide groups, and mixtures thereof.

(ii) Nonionic surfactant(s):

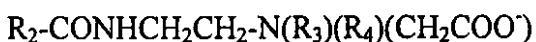
The nonionic surfactants are, themselves also, compounds that are well known per se (see in particular in this respect "Handbook of Surfactants" by M.R. Porter, published by Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp. 116-178) and their nature is not a critical factor in the context of the present invention. Thus, they can be chosen in particular from (non-limiting list) polyethoxylated or polypropoxylated, alkylphenols, alpha-diols or alcohols, having a fatty chain containing, for example, 8 to 18 carbon atoms, it being possible for the number of

ethylene oxide or propylene oxide groups to range in particular from 2 to 50. Mention may also be made of copolymers of ethylene oxide and of propylene oxide, condensates of ethylene oxide and of propylene oxide with fatty alcohols; polyethoxylated fatty amides preferably having from 2 to 30 mol of ethylene oxide, polyglycerolated fatty amides containing on average 1 to 5, and in particular 1.5 to 4, glycerol groups; oxyethylenated fatty acid esters of sorbitan having from 2 to 30 mol of ethylene oxide; fatty acid esters of sucrose, fatty acid esters of polyethylene glycol, alkylpolyglycosides, N-alkylglucamine derivatives, and amine oxides such as (C₁₀-C₁₄)alkylamine oxides or N-acylaminopropylmorpholine oxides.

(iii) Amphoteric or zwitterionic surfactant(s):

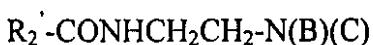
The amphoteric or zwitterionic surfactants, the nature of which is not a critical factor in the context of the present invention, can be, in particular (non-limiting list), aliphatic secondary or tertiary amine derivatives in which the aliphatic radical is a linear or branched chain containing 8 to 18 carbon atoms and containing at least one water-solubilizing anionic group (for example carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate or phosphonate); mention may also be made of (C₈-C₂₀)alkylbetaines, sulfobetaines, (C₈-C₂₀)alkylamido(C₁-C₆)alkylbetaines or (C₈-C₂₀)alkylamido(C₁-C₆)alkylsulfobetaines.

Among the amine derivatives, mention may be made of the products sold under the name Miranol, as described in US patents 2 528 378 and 2 781 354 and classified in the CTFA dictionary, 3rd edition, 1982, under the names Amphocarboxyglycinates and Amphocarboxypropionates, with the respective structures:



in which: R₂ denotes an alkyl radical of an acid R₂-COOH present in hydrolysed coconut oil, a heptyl, nonyl or undecyl radical, R₃ denotes a beta-hydroxyethyl group and R₄ denotes a carboxymethyl group;

and



in which:

B represents $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$, C represents $-(\text{CH}_2)_z\text{Y}'$, with $z = 1$ or 2 ,

X' denotes the $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ group or a hydrogen atom,

Y' denotes $-\text{COOH}$ or the $-\text{CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$ radical,

R_2' denotes an alkyl radical of an acid $\text{R}_9\text{-COOH}$ present in coconut oil or in hydrolysed linseed oil, an alkyl radical, in particular a C_7 , C_9 , C_{11} or C_{13} alkyl radical, a C_{17} alkyl radical and its iso form, or an unsaturated C_{17} radical.

These compounds are classified in the CTFA dictionary, 5th edition, 1993, under the names Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphopropionate, Disodium Capryl-amphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid and Cocoamphodipropionic acid.

By way of example, mention may be made of the cocoamphodiacetate sold under the trade name Miranol® C2M concentrate by the company Rhodia Chimie.

(iv) Cationic surfactants:

Among the cationic surfactants, mention may be made in particular (non-limiting list) of: salts of optionally polyoxyalkylenated primary, secondary or tertiary fatty amines; quaternary ammonium salts such as tetraalkylammonium, alkylamidoalkyltrialkylammonium, trialkylbenzylammonium, trialkylhydroxyalkylammonium or alkylpyridinium chlorides or bromides; imidazoline derivatives; or amine oxides of cationic nature.

The amounts of surfactants present in the composition according to the invention can range from 0.01% to 40% and preferably from 0.1% to 30% relative to the total weight of the composition.

According to a fourth preferred mode, the compositions according to the present invention contain at least one nacreous agent or opacifier chosen from uncoated titanium oxides, coated titanium oxides, titanium micas, micas, fatty acid esters of polyols, and fatty ethers.

The titanium oxides that may be used in the compositions according to the present patent application generally have a particle size of between 2 and 500 nanometres, preferably between 2 and 300 nanometres and even more preferably between 2 and 50 nanometres.

Among the uncoated titanium oxides that may be used in the compositions according to the present patent application are:

uncoated titanium oxides in powder form:

- Bayertitan and Titanium Dioxide A sold by the company Bayer,
- 70110 Cardre UF TIO2 sold by the company Cardre,

uncoated titanium oxides as an aqueous dispersion containing 10%, 20% or 30% by weight of titanium oxide relative to the total weight of the aqueous dispersion, and with a particle size equal to 15, 20 or 60 nanometres:

- Sunveil 1010, Sunveil 1020, Sunveil 1030, Sunveil 2020, Sunveil 2030, Sunveil 6010 and Sunveil 6030 sold by the company Catalysts & Chemicals,
- Micro Titanium Dioxide-USP Grade sold by the company Color Techniques.

Among the coated titanium oxides that may be used in the compositions according to the present patent application are:

- polydimethylsiloxane-coated titanium oxides (Cardre Ultrafine Titanium Oxide AS sold by the company Cardre),
- polymethylhydrogenosiloxane-coated titanium oxides (polymethylhydrogenosiloxane-coated untreated titanium oxide sold under the trade name Cosmetic White SA-C47-051-10 by the company Miyoshi),
- perfluoropolymethylisopropylether-coated titanium oxides (Cardre Mica FHC 70173 or 70170 Cardre UF TIO2 FHC sold by the company Cardre),
- silica-coated titanium oxides (Spherititan AB sold by the company Catalysts & Chemicals),

- Teflon-coated titanium oxides (CS-13997 Teflon Coated Titanium Dioxide sold by the company Clark Colors),
- polyester-coated titanium oxides (Experimental Desoto Beads sold by the company Desoto),
- chitosan-coated titanium oxides (CT-2 Titanium Dioxide MT-500SA sold by the company Dainihon Kasei),
- N-lauryl-L-lysine-coated titanium oxides (LL-5 Titanium Dioxide A 100, LL-3 Titanium Dioxide MT-100SA or LL-5 Titanium Dioxide MT-500SA sold by the company Dainihon Kasei).

Among the titanium micas that may be used in the compositions according to the present patent application are the following products:

- Flonac FS 20 C, Flonac ME 10 C, Flonac MG 10 C, Flonac MI 10 C, Flonac ML 10 C and Flonac MS 10 C sold by the company Eckart,
- Timica Iridescent Red or Mattina Green sold by the company Engelhard,
- Timiron Green MP-165 (17212), Timiron Starluster MP-115 (17200) or Timiron Super Sparkle MP-148 (17297) sold by the company Merck.

As micas that may be used in the compositions according to the invention, mention may be made, in a non-limiting manner, of Cosmetic Mica 280 BC from Whittaker Clark D and Mearlmica MMSV from Engelhard.

As fatty acid esters of polyols that may be used in the compositions according to the invention, mention may be made of monostearates and distearates of ethylene glycol or of glycerol.

As fatty ethers that may be used in the compositions according to the invention, mention may be made of distearyl ether and hydroxystearyl cetyl ether.

The concentration of nacreous agent(s) or opacifier(s) that may be used for the purposes of the present patent application is between 0.05% and 10% and preferably between 0.1% and 5% by weight relative to the total weight of the composition.

The present invention also relates to a cosmetic process for shaping or holding the hair, comprising the use of the composition according to the invention.

The invention also relates to the use of the composition according to the invention in a formulation chosen from hair lotions, hair gels, hair mousses, hair creams and hair lacquers for shaping or holding the hair.

One variant of the invention consists in using the compositions of the invention in pump-dispenser bottles or in aerosols. These containers may be one-compartment containers and use propellants selected from liquefied or compressed gases such as nitrogen, dimethyl ether or hydroxycarbons. They may also be two-compartment containers of the air-propelled bag aerosols type.

The examples that follow illustrate the present invention and should not be considered as limiting the invention in any way.

The cationic polyurethane of elastic nature used in the examples that follow is the polyurethane PU1 having an N-methyldiethanolamine/poly(tetramethylene oxide) molar ratio equal to 2, described in patent application FR 2 815 350.

Example 1:

The Applicant prepared a composition according to the invention in the form of a styling lotion:

Cationic polyurethane of elastic nature	2% AM
Gaffix VC 713 (ISP)	0.5% AM
Ethanol	5% AM
Demineralized water	qs 100%

Data as weight percentages

Example 2:

50

The Applicant prepared a composition according to the invention in the form of a styling gel:

Elastic cationic polyurethane	4% AM
Jaguar HP105	1% AM
Demineralized water	qs 100%

Data as weight percentages

Example 3:

The Applicant prepared a composition according to the invention in the form of a styling mousse:

Elastic cationic polyurethane	2% AM
Oxyethylenated (20 EO) sorbitan monolaurate	0.2% AM
Demineralized water	92.8
Isobutane/propane (85/15)	5% AM

Data as weight percentages

Example 4:

The Applicant prepared a composition according to the invention in the form of a fixing spray in an air-propelled bag container. The fluid contains:

Elastic cationic polyurethane	2% AM
Demineralized water	qs 100%

Data as weight percentages

CLAIMS

1. Styling cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium containing more than 50% by weight of water relative to the total weight of the composition, at least one cationic polyurethane of elastic nature.

2. Composition according to Claim 1, such that the cosmetically acceptable medium contains more than 70% and preferably more than 85% by weight of water relative to the total weight of the composition.

3. Composition according to Claim 1 or 2, characterized in that the cationic polyurethane of elastic nature consists essentially of:

(a1) cationic units derived from at least one tertiary or quaternary amine containing at least two reactive functions containing labile hydrogen,

(a2) nonionic units derived from nonionic polymers bearing at their ends reactive functions containing labile hydrogen and having a glass transition temperature (Tg), measured by differential thermal analysis, of less than 10°C,

(a3) optionally, nonionic units derived from nonionic monomer compounds containing at least two functions containing labile hydrogen, and

(b) units derived from at least one diisocyanate.

4. Composition according to Claim 3, characterized in that the nonionic polymers forming the nonionic units (a2) have a glass transition temperature, measured by differential thermal analysis, of less than 0°C and preferably less than -10°C.

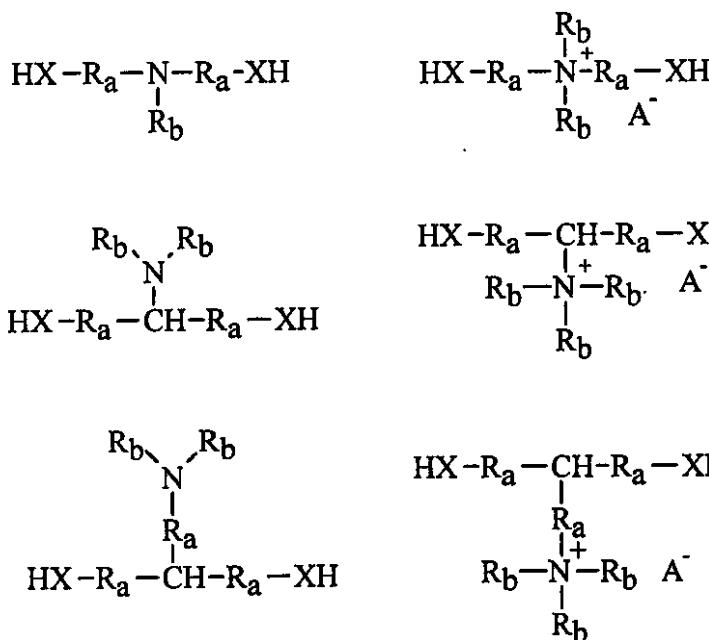
5. Composition according to Claim 3 or 4, characterized in that the cationic polyurethane of elastic nature has at least two different glass transition temperatures (Tg), at least one of these Tgs being less than 10°C and at least one other being greater than or equal to 20°C.

6. Composition according to any one of Claims 3 to 5, characterized in that the cationic polyurethane of elastic nature has an immediate recovery of between 5% and 95%, preferably between 20% and 90% and in particular between 35% and 85% by weight.

2

7. Composition according to any one of Claims 3 to 6, characterized in that the cationic units (a1) are derived from at least one tertiary or quaternary amine containing two reactive functions containing labile hydrogen.

8. Composition according to any one of Claims 3 to 7, characterized in that the cationic units (a1) are derived from an amine corresponding to one of the following six formulae:



in which

each R_a independently represents a linear or branched C_{1-6} alkylene group, a C_{3-6} cycloalkylene group or an arylene group, all possibly being substituted with one or more halogen atoms and comprising one or more hetero atoms chosen from O, N, P and S,

each R_b independently represents a C_{1-6} alkyl, C_{3-6} cycloalkyl or aryl group, all possibly being substituted with one or more halogen atoms and comprising one or more hetero atoms chosen from O, N, P and S,

each X independently represents an oxygen or sulfur atom or an NH or NR_c group, in which R_c represents a C_{1-6} alkyl group, and

A^- represents a physiologically acceptable counterion.

3

9. Composition according to Claim 8, characterized in that the cationic units (a1) are N-methyldiethanolamine and N-tert-butyldiethanolamine derivatives.

10. Composition according to Claim 7, characterized in that the units (a1) are derived from polymers containing tertiary and/or quaternary amine functions, bearing at their ends reactive functions containing labile hydrogen chosen from -OH, -NH₂, -NR_c and -SH, and having a weight-average molecular mass of between 400 and 10 000, R_c being defined as in Claim 8.

11. Composition according to any one of Claims 3 to 10, characterized in that the polymers forming the nonionic units (a2) are chosen from polyethers, polyesters, polysiloxanes, copolymers of ethylene and of butylene, polycarbonates and fluoro polymers.

12. Composition according to any one of Claims 3 to 11, characterized in that the polymers forming the nonionic units (a2) have a weight-average molar mass of between 400 and 10 000 and preferably between 1000 and 5000.

13. Composition according to Claim 11 or 12, characterized in that the nonionic units (a2) are derived from poly(tetra methylene oxide).

14. Composition according to any one of Claims 3 to 13, characterized in that the units (b) are derived from diisocyanates chosen from methylenediphenyl diisocyanate, methylenecyclohexane diisocyanate, isophorone diisocyanate, toluene diisocyanate, naphthalene diisocyanate, butane diisocyanate and hexyl diisocyanate.

15. Composition according to any one of Claims 3 to 14, characterized in that the nonionic compounds forming the nonionic monomer units (a3), possibly present, are chosen from neopentyl glycol, hexaethylene glycol and aminoethanol.

16. Composition according to any one of Claims 3 to 15, characterized in that the units (a1) represent from 1% to 90% and preferably from 5% to 60% by weight, the units (a2) represent from 10% to 80% and preferably from 40% to 70% by weight, and the units (a3) represent from 0 to 50% by weight and preferably from 0 to 30% by weight, relative to the total weight of the polymer, the

units (b) being present in an essentially stoichiometric amount relative to the sum of the units (a1), (a2) and (a3).

17. Composition according to any one of Claims 1 to 16, characterized in that it contains an additional fixing polymer.

18. Composition according to Claim 17, characterized in that the concentration of additional fixing polymer is between 0.05% and 10%, preferably between 0.1% and 5% and more preferably between 0.2% and 3% by weight relative to the total weight of the composition.

19. Composition according to any one of Claims 1 to 18, characterized in that it contains a thickening polymer.

20. Composition according to Claim 19, characterized in that the thickening polymer is an associative thickening polymer.

21. Composition according to either of Claims 19 and 20, characterized in that the concentration of thickening polymer is between 0.01% and 10% and preferably between 0.1% and 5% by weight relative to the total weight of the composition.

22. Composition according to any one of Claims 1 to 18, characterized in that it contains a surfactant.

23. Composition according to Claim 22, characterized in that the surfactant concentration is between 0.01% and 40% and preferably between 0.1% and 30% by weight relative to the total weight of the composition.

24. Composition according to any one of Claims 1 to 19, characterized in that it contains at least one nacreous agent or opacifier.

25. Composition according to Claim 24, characterized in that the concentration of the nacreous agent(s) or opacifier(s) is between 0.05% and 10% and preferably between 0.1% and 5% by weight relative to the total weight of the composition.

26. Cosmetic treatment process for shaping or holding the hairstyle, characterized in that it comprises the use of a composition according to any one of Claims 1 to 25.

5

27. Use of at least one cationic polyurethane of elastic nature in a composition containing more than 50% by weight of water relative to the total weight of the composition, for shaping or holding the hair.

28. Use according to Claim 27, for obtaining hair shaping that is persistent over time.

29. Use according to Claim 27 or 28, for obtaining hair shaping that is resistant to moisture.

ABSTRACT

Styling composition comprising, in a predominantly aqueous medium, an elastic cationic polyurethane, processes using it and uses thereof

The invention relates to a styling cosmetic composition comprising, in a cosmetically acceptable medium predominantly containing water, at least one cationic polyurethane of elastic nature, a cosmetic treatment process for shaping or holding the hairstyle comprising the use of this cosmetic composition, and also to the uses of this cosmetic composition for obtaining hair shaping that is persistent over time, and hair shaping that is resistant to moisture.