

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5128867号
(P5128867)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 293/00 (2006. 01)
A 6 1 K 8/81 (2006. 01)

C O 8 F 293/00
A 6 1 K 8/81

請求項の数 6 外国語出願 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-194619 (P2007-194619)	(73) 特許権者	391023932
(22) 出願日	平成19年7月26日 (2007. 7. 26)		ロレアル
(65) 公開番号	特開2008-31479 (P2008-31479A)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(43) 公開日	平成20年2月14日 (2008. 2. 14)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成22年1月4日 (2010. 1. 4)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	0653144	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成18年7月27日 (2006. 7. 27)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	セリーヌ・ファルセ
			フランス・75012・パリ・リュ・ドゥ
			・フェカン・10/12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックポリマー及びその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一のブロックが式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$ [式中、 R_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す] の少なくとも一つのアクリレートモノマーから、及び式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}'_2$ [式中、 R'_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す] の少なくとも一つのメタクリレートモノマーから得られ、第二のブロックがアクリル酸モノマーから、及び 20°C 以下のガラス転移温度を有する少なくとも一つのモノマーから得られることを特徴とする、少なくとも一つの第一のブロックと少なくとも一つの第二のブロックとを含むブロックポリマー。

【請求項 2】

第一のブロックの少なくとも一つの構成モノマーと、第二のブロックの少なくとも一つの構成モノマーとを含む中間ブロックを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

2 より大きい多分散指数を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

第二のブロックがアクリル酸とイソブチルアクリレートとから得られ、第一のブロックがイソボルニルアクリレートとイソボルニルメタクリレートとから得られることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のポリマー。

10

20

【請求項 5】

唇のメイクアップ用製品であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリマーを含む化粧品組成物。

【請求項 6】

同じ反応器に、重合溶媒、開始剤、アクリル酸モノマー、 20°C 以下のガラス転移温度を有する少なくとも一つのモノマー、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ 〔式中、 R_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのアクリレートモノマー、及び式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ 〔式中、 R'_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのメタクリレートモノマーを、以下の連続工程：

－重合溶媒の一部と開始剤の一部とを反応器に導入し、その混合物を 60 から 120°C の間の反応温度に加熱する工程；

－式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ の前記少なくとも一つのアクリレートモノマーと、式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ の前記少なくとも一つのメタクリレートモノマーとを、第一の流体添加においてその後に導入し、前記モノマーの多くとも 90% の変換の度合いに対応する時間 T の間反応をさせる工程；

－続いて第二の流体添加において、再び重合開始剤、前記アクリル酸モノマー、及び 20°C 以下のガラス転移温度を有する前記少なくとも一つのモノマーを反応器に導入し、前記モノマーの変換の度合いが最後に平衡に達するまでの時間 T' の間反応をさせる工程；

－前記反応混合物を環境温度に戻す工程

によって混合することからなる、ポリマーの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造の新規なブロックポリマーに関する。これらのポリマーは、少なくとも一つの第一のブロックと、少なくとも一つの第二のブロックとを含み、前記二つのブロックは有利には、一方のブロックが 20°C より高いガラス転移温度を有し（「剛性」ブロック）、他方のブロックが 20°C 以下のガラス転移温度を有する（「可撓性」ブロック）ようなものである。

【背景技術】

【0002】

同様な構造のポリマーは、特許出願EP 1 411 069に記載されている。本発明は、同等な光沢で改良された保持を有する化粧品組成物を得るために、この文献に記載されたポリマーの特性を改善することを目的とする。

【0003】

この目的は、第一のブロックが式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ 〔式中、 R_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのアクリレートモノマーから、及び式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ 〔式中、 R'_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのメタクリレートモノマーから得られ、第二のブロックがアクリル酸モノマーから、及び 20°C 以下のガラス転移温度を有する少なくとも一つのモノマーから得られることを特徴とする、少なくとも一つの第一のブロックと少なくとも一つの第二のブロックとを含むブロックポリマーによって、本発明により達成される。

【特許文献 1】EP 1 411 069

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許出願EP 1 411 069は、アクリレートモノマーまたはメタクリレートモノマーから得られるブロックポリマーの調製の可能性を記載している。この文献はまた一般的に、アクリル酸モノマーの取り込みの可能性を記載している。しかしながらこの文献は、本発明に記載された特徴の組み合わせ、特に剛性ブロックにおける同じアルコールのアクリレートモノマーとメタクリレートのモノマーの混合物、及び可撓性ブロックにおけるアクリル酸

の存在は記載していない。更にこの文献は、光沢性化粧品組成物の保持特性を改善することが可能であるコポリマーを得るために、当業者がモノマーの性質を改変することを動機付けるものではない。この文献に記載されたポリマーは、これらの二つの特性を同時に有する化粧品組成物を得るために組み合わせられなければならない。

【課題を解決するための手段】

【0005】

かくして本発明の主題は、新規なブロックポリマーである。本発明の更なる特徴点は、そのようなポリマーを含む化粧品組成物である。

【0006】

本発明の別の主題は、本発明に係る化粧品組成物のケラチン物質への適用を含む、ケラチン物質のメイクアップまたはケアのための美容方法である。

10

【0007】

本発明はまた、前記ブロックポリマーの調製方法、及びこの方法によって得ることができるポリマーに関する。

【0008】

本発明はまた、化粧品組成物の保持を改善する一方で、その光沢を維持するための試薬としての、化粧品組成物における本発明に係るポリマーの使用に関する。

【0009】

本発明はまた、改善された保持特性と良好な光沢を示す組成物における本発明に係るポリマーの使用に関する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明に係るブロックポリマーは、少なくとも一つの第一のブロックと少なくとも一つの第二のブロックとを含む。

【0011】

用語「少なくとも」一つのブロックは、一つ以上のブロックを意味するように解される。用語「ブロック」ポリマーは、少なくとも2の別個のブロック、好ましくは少なくとも3の別個のブロックを含むポリマーを意味するように解される。

【0012】

本発明のポリマーの第一のブロックと第二のブロックは、有利には互いに適合可能であることができる。

30

【0013】

用語「互いに適合可能なブロック」は、第一のブロックに対応するポリマーと、第二のブロックに対応するポリマーとによって形成される混合物が、前記ポリマーの混合物と重合溶媒の全重量に対して、5重量%以上の前記ポリマーの混合物の含量について、環境温度（25℃）で大気圧（105Pa）で、主たる重量のブロックポリマーの重合溶媒に混和しないことを意味するように解され、それは以下のように理解される：

i) 前記ポリマーは、各重量割合が10/90から90/10の範囲となるような含量で混合物中に存在する；及び

ii) 第一の及び第二のブロックに対応するポリマーのそれぞれは、ブロックポリマーのものに等しい（重量または数量）平均分子量±15%を有する。

40

【0014】

重合溶媒の混合物の場合、同一の重量比で二つ以上の溶媒が混在すると仮定して、前記ポリマーの混合物はそれらの少なくとも一つと混和しない。

【0015】

もちろん単一の溶媒で実施される重合の場合では、後者は主たる溶媒である。

【0016】

本発明に係るブロックポリマーは、少なくとも一つの第一のブロックと少なくとも一つの第二のブロックとを含む。

【0017】

50

前記第一の及び第二のブロックは、第一のブロックの少なくとも一つの構成モノマーと、第二のブロックの少なくとも一つの構成モノマーとを含む中間部分を介して、有利には互いに結合することができる。

【0018】

前記中間部分は、前記ポリマーの第一のブロックの少なくとも一つの構成モノマーと第二ブロックの少なくとも一つの構成モノマーとを含み、これらのブロックを「適合可能」とすることができる。

【0019】

有利には、前記ポリマーの第一のブロックの少なくとも一つの構成モノマーと第二のブロックの少なくとも一つの構成モノマーとを含む中間部分は、ランダムポリマーである。

10

【0020】

好ましくは、前記中間ブロックは、第一の及び第二のブロックの構成モノマーから本質的に導かれる。

【0021】

用語「本質的に」は、少なくとも85%、好ましくは少なくとも90%、好適には95%、より好適には100%を意味するように解される。

【0022】

有利には前記中間ブロックは、第一の及び第二のブロックのガラス転移温度の間のガラス転移温度 T_g を有する。

【0023】

20

本発明に係るブロックポリマーは、有利には皮膜形成性エチレン性ポリマーである。

【0024】

用語「エチレン性」ポリマーは、エチレン性不飽和を含むモノマーの重合によって得られるポリマーを意味するように解される

【0025】

用語「皮膜形成性」ポリマーは、それ単独で、または皮膜を形成できる付加的な試薬の存在下で、支持体、特にケラチン物質に接着する連続皮膜を形成可能なポリマーを意味するように解される。

【0026】

好ましくは本発明に係るポリマーは、その骨格中にケイ素原子を含まない。用語「骨格」は、ペンダント状側鎖とは対照的に、ポリマーの主鎖を意味するように解される。

30

【0027】

好ましくは本発明に係るポリマーは水不溶性であり、つまり前記ポリマーは、水中、または水とエタノール、イソプロパノール、またはn-プロパノールのような2から5の炭素原子を有する直鎖状または分枝状低級モノアルコールとの混合物中で、環境温度(25℃)で少なくとも1重量%の活性物質含量で、pHの改変なしで不溶性である。

【0028】

好ましくは本発明に係るポリマーはエラストマー性ではない。

用語「非エラストマー性ポリマー」は、それを引き伸ばすことを目的としたストレスに供された際に(例えば初期長に対して30%まで)、ストレスをやめると初期長と本質的に同一の長さに戻らないポリマーを意味するように解される。

40

【0029】

とりわけ用語「非エラストマー性ポリマー」は、30%の伸長に供された後に、瞬間回復 $R_i < 50\%$ 且つ遅延回復 $R_{2h} < 70\%$ を有するポリマーを表す。好ましくは $R_i < 30\%$ 且つ $R_{2h} < 50\%$ である。

【0030】

とりわけポリマーの非エラストマー性の性質は以下のプロトコールによって決定される：

【0031】

テフロン(登録商標)処理したマトリックスにポリマーの溶液をキャストすることによ

50

ってポリマー皮膜を調製し、次いで $23 \pm 5^\circ\text{C}$ 且つ $50 \pm 10\%$ の相対湿度に制御した環境で7日間乾かす。

【0032】

約 $100\ \mu\text{m}$ の厚みの皮膜を得て、そこから幅 $15\ \text{mm}$ 且つ長さ $80\ \text{mm}$ を有する長方形の試験標本を切断する（例えば中空パンチを使用して）。

【0033】

乾燥時と同じ温度且つ相対湿度の下で、Zwickの名称で市販されている装置を使用して、サンプルに引っ張りストレスを適用する。

【0034】

試験標本を $50\ \text{mm}/\text{分}$ の速度で引っ張り、挟み顎部の間の距離を $50\ \text{mm}$ とし、それは試験標本の初期長 (l_0) に対応する。 10

【0035】

瞬間回復 R_i を以下の態様で測定する：

- －試験標本を 30% (ε_{max})、即ちその初期長 (l_0) の約 0.3 倍まで引っ張る；
- －引っ張り速度に等しい回復速度、即ち $50\ \text{mm}/\text{分}$ を適用することによってストレスを解放し、ゼロの荷重ストレス (ε_i) に戻した後に、試験標本の残余の伸長をパーセンテージとして測定する。

【0036】

%単位の瞬間回復 (R_i) は下式によって与えられる：

$$R_i = ((\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{\text{max}}) \times 100 \quad 20$$

【0037】

遅延回復を測定するために、試験標本の残余の伸長を、ゼロの荷重ストレスに戻した後2時間でパーセンテージとして測定する。

【0038】

%単位の遅延回復 (R_{2h}) は下式によって与えられる：

$$R_i = ((\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{2h}) / \varepsilon_{\text{max}}) \times 100$$

【0039】

純粋に指摘する態様で、本発明の一つの実施態様によるポリマーは、好ましくは 10% の瞬間回復 R_i 且つ 30% の遅延回復 R_{2h} を有する。

【0040】

本発明のポリマーの多分散指数は有利には2より大きい。 30

ポリマーの多分散指数 I は、数量平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比に等しい。

【0041】

重量平均モル質量 (M_w) 及び数量平均モル質量 (M_n) は、ゲル浸透液体クロマトグラフィーによって測定される（溶媒 THF、直鎖状ポリスチレンスタンダードで引き出した校正曲線、屈折率測定検出器）。

【0042】

本発明に係るポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 300000 以下である；それは例えば 35000 から 200000 の範囲、好適には 45000 から $150000\ \text{g/mol}$ の範囲である。 40

【0043】

本発明に係るポリマーの数量平均分子量 (M_n) は、好ましくは 70000 以下である；それは好ましくは 10000 から 60000 の範囲、好適には 12000 から $50000\ \text{g/mol}$ の範囲である。

【0044】

好ましくは、本発明に係るポリマーの多分散指数は2より大きい、例えば2から9の範囲、好ましくは2.5以上、例えば2.5から8の範囲、好適には2.8以上、特に2.8から6の範囲である。

【0045】

本発明のブロックポリマーは、少なくとも一つの第一のブロックと少なくとも一つの第二のブロックとを含む。

【0046】

第一のブロックは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ の少なくとも一つのアクリレートモノマー、及び式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_2$ の少なくとも一つのメタクリレートモノマーから有利には得られ、式中、 R_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す。前記モノマー及びその割合は、第一のブロックのガラス転移温度が 20°C より高くなるように好ましくは選択される。

【0047】

第二のブロックは、アクリル酸モノマー、及び 20°C 以下のガラス転移温度を有する少なくとも一つのモノマーから有利には得られる。

10

【0048】

前記モノマー及びその割合は、第二のブロックのガラス転移温度が 20°C 以下となるように好ましくは選択される。

【0049】

第一の及び第二のブロックについて指摘されるガラス転移温度は、各ブロックの構成モノマーの理論的 T_g 値から測定される理論的 T_g 値であり得、それは Polymer Handbook, 第3版, 1989, John Wileyのような参照教科書で見出すことができ、フォックスの法則と称される以下の関係式によって計算される：

$$1/T_g = \sum (\omega_i / T_{g_i})$$

20

式中、 ω_i は考慮されるブロック中のモノマー i の重量分画であり、 T_{g_i} はモノマー i のホモポリマーのガラス転移温度である。

【0050】

他に記載がなければ、本特許出願における第一の及び第二のブロックについて指摘される T_g 値は、理論的 T_g 値である。

【0051】

第一の及び第二のブロックのガラス転移温度の間の差異は、一般的に 10°C より高い、好ましくは 20°C より高い、好適には 30°C より高い。

【0052】

本発明において用語「～と～の間」は、記載された限界値を排除する値の範囲を表すように企図され、「～から～まで」及び「～から～の範囲」は、その限界値が含まれる値の範囲を表すように企図される。

30

【0053】

第一のブロック

第一のブロックは、好ましくは 20°C より高い T_g 、例えば 20 から 170°C の範囲の T_g 、好ましくは 50°C 以上の T_g 、例えば 50°C から 160°C の範囲の T_g 、特に 90°C から 130°C の範囲の T_g を有する。

【0054】

一つの実施態様によれば、第一のブロックは、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ [式中、 R_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す] の少なくとも一つのアクリレートモノマーから、及び式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_2$ [式中、 R_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す] の少なくとも一つのメタクリレートモノマーから得られる。

40

【0055】

第一のブロックは、前記アクリレートモノマー及び前記メタクリレートモノマーから排他的に得ることができる。

【0056】

アクリレートモノマー及びメタクリレートモノマーは、好ましくは $30:70$ から $70:30$ の間、好ましくは $40:50$ から $50:40$ の間、特に $50:50$ のオーダーの重量比で存在する。

【0057】

第一のブロックの割合は、有利にはポリマーの 20 から 90 重量%、好適には 30 から

50

80重量%、好適には60から80重量%の範囲である。

【0058】

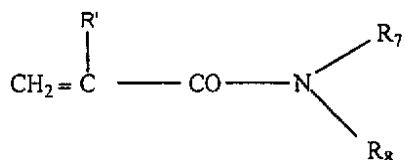
一つの実施態様によれば、第一のブロックは、イソボルニルメタクリレートとイソボルニルアクリレートとの重合によって得られる。

【0059】

第一のブロックは更に以下のものを含むことができる：

- (メタ) アクリル酸、好ましくはアクリル酸；
- tert-ブチルアクリレート；
- 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$ のメタクリレート [式中、 R_1 は1から4の炭素原子を含む直鎖状または分枝状非置換アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、またはイソブチル基を表す]；
- 下式の (メタ) アクリルアミド：

【化1】



[式中、 R_7 及び R_8 は同一または異なり、それぞれ水素原子、または直鎖状若しくは分枝状 C_1 から C_{12} アルキル基、例えばn-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル、またはイソノニル基を表し；あるいは R_7 はHを表し、且つ R_8 は1,1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す；

及び R' はHまたはメチルを表す]

モノマーの例として、N-ブチルアクリルアミド、N-(t-ブチル)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、及びN,N-ジブチルアクリルアミドが挙げられる；

— 並びにそれらの混合物。

【0060】

第二のブロック

第二のブロックは、有利には20℃以下のガラス転移温度 T_g 、例えば−100から20℃の範囲の T_g 、好ましくは15℃以下の T_g 、特に−80℃から15℃の範囲の T_g 、好適には10℃以下の T_g 、例えば−100℃から10℃の範囲の T_g 、特に−30℃から10℃の範囲の T_g を有する。

【0061】

第二のブロックは、アクリル酸モノマーと、20℃以下の T_g を有する別のモノマーとから得られる。

【0062】

20℃以下の T_g を有するモノマーは、好ましくは以下のモノマーから選択される：

— 式 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ のアクリレート

[式中 R_3 は、O、N、及びSから選択される一つ以上のヘテロ原子を任意に挿入した、直鎖状または分枝状の非置換 C_1 から C_{12} アルキル基 (tert-ブチル基を除く) を表す]；

— 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$ のメタクリレート

[式中 R_4 は、O、N、及びSから選択される一つ以上のヘテロ原子を任意に挿入した、直鎖状または分枝状の非置換 C_1 から C_{12} アルキル基を表す]；

— 式 $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$ のビニルエステル

[式中 R_5 は、直鎖状または分枝状の C_1 から C_{12} アルキル基を表す]；

— ビニルアルコールと C_1 から C_{12} アルコールとのエステル；

— N-(C_1 から C_{12} アルキル)アクリルアミド、例えばN-オクチルアクリルアミド；

ー並びにそれらの混合物。

【0063】

20℃以下のT_gを有する好ましいモノマーは、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及び全ての割合のこれらの混合物である。

【0064】

第一の及び第二のブロックのそれぞれは、わずかな割合の他のブロックの少なくとも一つの構成モノマーを含むことができる。

【0065】

かくして、第一のブロックは、第二のブロックの少なくとも一つの構成モノマーを含むことができ、逆もまた然りである。

10

【0066】

第一の及び／または第二のブロックのそれぞれは、上述のモノマーに加えて、上述の主たるモノマーとは異なる付加的モノマーと称される一つ以上の他のモノマーを含むことができる。

【0067】

このまたはこれらの付加的モノマーの性質及び量は、それらが存在するブロックが所望のガラス転移温度を有するように選択される。

【0068】

付加的モノマーは、例えば以下のものから選択される：
一少なくとも一つの第三級アミン官能基を含むエチレン性不飽和を有するモノマー、例えば2-ビニルピロリドン、4-ビニルピロリドン、ジメ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メタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、及びこれらの塩；

20

一式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ のメタクリレート

〔式中 R_6 は、1から4の炭素原子を含む直鎖状または分枝状アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、またはイソブチル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基（例えば2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、または2-ヒドロキシエチルメタクリレート）及びハロゲン原子（Cl、Br、I、F；例えばトリフルオロエチルメタクリレート）から選択される一つ以上の置換基によって置換される〕；

一式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$ のメタクリレート

30

〔式中 R_9 は、O、N、及びSから選択される一つ以上のヘテロ原子を任意に挿入した、直鎖状または分枝状の C_6 から C_{12} アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基及びハロゲン原子（Cl、Br、I、F）から選択される一つ以上の置換基によって置換される〕；

一式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_{10}$ のアクリレート

〔式中 R_{10} は、ヒドロキシル基及びハロゲン原子（Cl、Br、I、及びF）から選択される一つ以上の置換基によって置換される直鎖状または分枝状の C_1 から C_{12} アルキル基、例えば2-ヒドロキシプロピルアクリレート、及び2-ヒドロキシエチルアクリレートを表し、または R_{10} は、5から30回のオキシエチレン単位の繰り返しを有する（ C_1 から C_{12} アルキル）-O-POE（ポリオキシエチレン）を表し、または R_{10} は、5から30のエチレンオキシを単位を含むポリオキシエチレン基を表す〕；

40

付加的モノマーは、ポリマーの重量の0.5から30重量%を占めることができる。一つの実施態様によれば、本発明のポリマーは、付加的モノマーを含まない。

【0069】

好ましくは本発明のポリマーは、第一のブロックに少なくともイソボルニルアクリレートとイソボルニルメタクリレートモノマーとを含み、第二のブロックにイソブチルアクリレートとアクリル酸モノマーとを含む。

【0070】

好ましくは前記ポリマーは、第一のブロックに等しい重量比の少なくともイソボルニルアクリレートとイソボルニルメタクリレートとを含み、第二のブロックにイソブチルアク

50

リレートとアクリル酸モノマーとを含む。

【0071】

好ましくは前記ポリマーは、第一のブロックに等しい重量比の少なくともイソボルニルアクリレートとイソボルニルメタクリレートとを含み、第二のブロックにイソブチルアクリレートとアクリル酸モノマーとを含み、第一のブロックはポリマーの70重量%を占める。

【0072】

好ましくは前記ポリマーは、第一のブロックに等しい重量比の少なくともイソボルニルアクリレートとイソボルニルメタクリレートとを含み、第二のブロックにイソブチルアクリレートとアクリル酸モノマーとを含み、20℃より高いT_gを有するブロックがポリマーの70重量%を占め、アクリル酸がポリマーの5重量%を占める。

10

【0073】

一つの実施態様によれば、前記ポリマーは1から10重量%、好ましくは3から8重量%のアクリル酸モノマーを含む。

【0074】

一つの実施態様によれば、第二のブロックは、アクリル酸モノマーと、式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$ 〔式中 R_3 は、O、N、及びSから選択される一つ以上のヘテロ原子を任意に挿入した、直鎖状または分枝状の非置換 C_{1-2} アルキル基（tert-ブチル基を除く）を表す〕のアクリレートモノマーとから得られる。この場合、アクリル酸モノマーとアクリレートモノマーとは、第二のブロックにおいて有利には10：90から20：80の間、好ましくは30：70のオーダーの重量比で存在する。

20

【0075】

本発明の別の主題は、同じ反応器に、重合溶媒、開始剤、アクリル酸モノマー、20℃以下のガラス転移温度を有する少なくとも一つのモノマー、式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_2$ 〔式中、 R_2 は C_4 から C_{1-2} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのアクリレートモノマー、及び式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}'_2$ 〔式中、 R'_2 は C_4 から C_{1-2} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのメタクリレートモノマーを、以下の連続工程によって混合することからなる、ポリマーの調製方法である：

－重合溶媒の一部と開始剤の一部とを反応器に導入し、その混合物を60から120℃の間の反応温度に加熱する工程；

30

－式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_2$ の前記少なくとも一つのアクリレートモノマーと、式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}'_2$ の前記少なくとも一つのメタクリレートモノマーとを、第一の流体添加においてその後に導入し、前記モノマーの多くとも90%の変換の度合いに対応する時間Tの間反応をさせる工程；

－続いて第二の流体添加において、再び重合開始剤、前記アクリル酸モノマー、及び20℃以下のガラス転移温度を有する前記少なくとも一つのモノマーを反応器に導入し、前記モノマーの変換の度合いが最後に平衡に達するまでの時間T'の間反応をさせる工程；

－前記反応混合物を環境温度に戻す工程。

【0076】

用語「重合溶媒」は、溶媒または溶媒の混合物を意味するように解される。重合溶媒は、メチルアセテート、ブチルアセテート、アルコール、例えばイソプロパノールまたはエタノール、脂肪族アルカン、例えばイソドデカン、並びにそれらの混合物から特に選択できる。好ましくは重合溶媒は、ブチルアセテートとイソプロパノールまたはイソドデカンとの混合物である。

40

【0077】

得られるポリマーに対する重合溶媒の重量比は、反応の最後で有利には40から60%の間であることができる。重合開始剤は過酸化物であることができる。

【0078】

有利には、重合溶媒の追加の量が、第一の流体添加の前に導入される重合溶媒に加えて、第二の流体添加の間で導入できる。

50

【0079】

別の実施態様によれば、本発明の主題は、同じ反応器に、重合溶媒、開始剤、アクリル酸モノマー、 20°C 以下のガラス転移温度を有する少なくとも一つのモノマー、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ 〔式中、 R_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのアクリレートモノマー、及び式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ 〔式中、 R'_2 は C_4 から C_{12} のシクロアルキル基を表す〕の少なくとも一つのメタクリレートモノマーを、以下の連続工程によって混合することからなる、ポリマーの調製方法である：

－重合溶媒の一部と開始剤の一部とを反応器に導入し、その混合物を 60 から 120°C の間の反応温度に加熱する工程；

－続いて第一の流体添加において、前記アクリル酸モノマーと、 20°C 以下のガラス転移温度を有する前記少なくとも一つのモノマーとを反応器に導入し、前記モノマーの多くとも 90% の変換の度合いに対応する時間 T の間反応をさせる工程；

－続いて第二の流体添加において、再び重合開始剤、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ の前記少なくとも一つのアクリレートモノマー、及び式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ の前記少なくとも一つのメタクリレートモノマーを反応器に導入し、前記モノマーの変換の度合いが最後に平衡に達するまでの時間 T' の間反応をさせる工程；

－前記反応混合物を環境温度に戻す工程。

【0080】

重合温度は好ましくは 90°C のオーダーである。

【0081】

第二の流体添加の後の反応時間は好ましくは 3 から 6 時間の間である。

【0082】

この方法の文脈で使用されるモノマー及びそれらの割合は、上述のものであることができる。

【0083】

特にアクリル酸は、反応器に導入される全てのモノマーの重量の 1 から 10 重量%、好ましくは 3 から 8 重量%を占めることができる。更に、アクリル酸モノマーと、 20°C 以下のガラス転移温度を有するモノマーとは、有利には $10:90$ から $20:80$ の間、好ましくは $30:70$ のオーダーの重量比であることができる。

【0084】

本発明の別の主題は、上記の方法によって得ることができるポリマーである。

【0085】

本発明はまた、上記されているような特定の構造の少なくとも一つのポリマーを含む化粧品組成物に関する。

【0086】

一般的にこれらの組成物は、 0.1 から 60 重量%、好ましくは 0.5 から 50 重量%、より好ましくは 1 から 40 重量%の活性物質（または乾物）の本発明に係るポリマーまたは本発明の方法によって得ることができるポリマーを含む。

【0087】

本発明に係るこれらの化粧品組成物は、前記ポリマーに加えて、生理学的に許容可能な媒体、つまり皮膚、毛髪、睫毛、眉毛、及び爪のようなケラチン物質と適合可能な媒体を含む。

【0088】

前記生理学的に許容可能な媒体は一般的に、適切な生理学的に許容可能な溶媒を含む。

【0089】

かくして前記組成物は、水、および水と親水性有機溶媒、例えばアルコール、特に 2 から 5 の炭素原子を有する直鎖状または分枝状の低級モノアルコール、例えばエタノール、イソプロパノール、または n -プロパノール、及びポリオール、例えばグリセロール、ジグリセロール、プロピレングリコール、ソルビトール、ペンチレングリコール、及びポリエ

10

20

30

40

50

チレングリコール、または別法として親水性 C_2 エーテル、及び親水性 $C_2 - C_4$ アルデヒドとの混合物を含む親水性媒体を含むことができる。

水、または水と親水性有機溶媒との混合物は、組成物の全重量に対して 0.1 から 99 重量%、好ましくは 10 から 80 重量%の範囲の含量で、本発明に係る組成物中に存在できる。

【0090】

前記組成物は、本発明に係る上述のブロックポリマーに加えて、付加的なポリマー、例えば皮膜形成性ポリマーを含むことができる。本発明によれば、用語「皮膜形成性ポリマー」は、それ自体単独で、または皮膜を形成できる付加的な試薬の存在下で、支持体、特にケラチン物質に接着する連続皮膜を形成できるポリマーを意味するように解される。

10

【0091】

本発明の組成物で使用する皮膜形成性ポリマーとして、ラジカルタイプまたは重縮合物タイプの合成ポリマー、天然起源のポリマー、及びそれらの混合物が挙げられる。皮膜形成性ポリマーとして特に、アクリルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、またはセルロースポリマー、例えばニトロセルロースが挙げられる。

【0092】

前記組成物は、環境温度（一般的に $25^{\circ}C$ ）で液体である脂肪物質、及び／または環境温度で固体である脂肪物質、例えばワックス、ペースト状脂肪物質、ゴム、及びそれらの混合物から特になる脂肪相を含むことができる。これらの脂肪物質は、動物、植物、鉱物、または合成の起源を有することができる。この脂肪相は、更に親油性有機溶媒を含むことができる。

20

【0093】

本発明で使用する、しばしばオイルと称される環境温度で液体である脂肪物質として、動物起源の炭化水素オイル、例えばパーヒドロスクアレン；植物炭化水素オイル、例えば 4 から 10 の炭素原子を有する脂肪酸の液体トリグリセリド、例えばヘプタン酸またはオクタン酸のトリグリセリド、またはヒマワリ、トウモロコシ、ダイズ、グレープシード、ゴマ、アンズ、マカダミア、カスター、またはアボカドのオイル、カプリル酸／カプリン酸のトリグリセリド、ホホバオイル、または Shea バター；鉱物または合成起源の直鎖状または分枝状炭化水素、例えば流動パラフィン及びそれらの誘導体、流動ワセリン、ポリデカン、または水素化ポリイソブテン、例えばパーリウム；特に脂肪酸の合成エステル及びエーテル、例えばパーセリンオイル、イソプロピルミリステート、2-エチルヘキシルパルミテート、2-オクチルドデシルステアレート、2-オクチルドデシルエルケート、イソステアリルイソステアレート；ヒドロキシ化エステル、例えばイソステアリルラクテート、オクチルヒドロキシステアレート、オクチルドデシルヒドロキシステアレート、ジイソステアリルマレート、トリイソセチルシトレート、または脂肪アルコールのヘプタノエート、オクタノエート、若しくはデカノエート；ポリオールエステル、例えばプロピレングリコールジオクタノエート、ネオペンチルグリコールジヘプタノエート、ジエチレングリコールジイソノナノエート、及びペンタエリスリトールエステル；12 から 26 の炭素原子を有する脂肪アルコール、例えばオクチルドデカノール、2-ブチルオクタノール、2-ヘキシルデカノール、2-ウンデシルペンタデカノール、またはオレイルアルコール；部分的に炭化水素を含む及び／またはシリコーンを含むフッ素化オイル；シリコーンオイル、例えば揮発性若しくは不揮発性の、直鎖状若しくは環状の、環境温度で液体またはペースト状のポリメチルシロキサン（PDMS）、例えばシクロメチコーン、ジメチコーン、任意にフェニル基を含むもの、たとえばフェニルトリメチコーン、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン、ジフェニルメチルジメチルトリシロキサン、ジフェニルジメチコーン、フェニルジメチコーン、ポリメチルフェニルシロキサン；並びにそれらの混合物が挙げられる。

30

40

【0094】

これらのオイルは、組成物の全重量に対して 0.01 から 90 重量%、好適には 0.1 から 85 重量%の範囲の含量で存在できる。

50

【0095】

用語「ペースト状脂肪物質」は、液体分画と固体分画とを含む粘性製品を意味するように解される。本発明の意味内で用語「ペースト状脂肪物質」は、20から55℃、好ましくは25から45℃の範囲の融点、及び／またはContraves TV若しくはRhoemat 80で測定して、0.1から40 Pa・s（1から400ポアズ）、好ましくは0.5から25 Pa・sの範囲の40℃での粘度を有する脂肪物質を意味するように解される。当業者は、その一般的な知見に基づいて、Ms-r 3及びMs-r 4針から、試験されるペースト状化合物の粘度を測定を実施することができるように、粘度を測定可能な針を選択する。

【0096】

本発明によれば、融点の値は、5または10℃／分の温度上昇での示差走査熱量測定法によって測定される溶融ピークに対応する。

10

【0097】

一つ以上のペースト状脂肪物質の使用が挙げられる。好ましくはこれらの脂肪物質は、任意にポリマータイプである炭化水素化合物（主に炭素原子と水素原子を含み、任意にエステル基を含む）である；それらはまたシリコン及び／またはフッ素化合物からも選択できる；それらはまた炭化水素及び／またはシリコン及び／またはフッ素化合物の混合物の形態でも提供できる。異なるペースト状脂肪物質の混合物の場合、好ましくは主にペースト状炭化水素化合物の使用が挙げられる。

【0098】

本発明に係る組成物で使用するペースト状化合物として、18から21 Pa・s、好ましくは19から20.5 Pa・sの粘度を有し、及び／または30から55℃の融点を有するラノリン及びラノリン誘導体、例えばアセチル化ラノリン、またはオキシプロピレン化ラノリン、またはイソプロピルラノリン、及びそれらの混合物が挙げられる。脂肪酸と脂肪アルコールとのエステル、特に20から65の炭素原子を有するもの（20から35℃のオーダーの融点、及び／または0.1から40 Pa・sの範囲の40℃で粘度）、例えばトリイソステアリルシトレートまたはセチルシトレート；アラキジルプロピオネート；ポリ（ビニルラウレート）；コレステロールエステル、例えば植物起源のトリグリセリド、例えば水素化植物オイル、粘性ポリエステル、例えばポリ（12-ヒドロキシステアリン酸）、並びにそれらの混合物の使用も挙げられる。植物起源のトリグリセリドとして、水素化ヒマシ油の誘導体、例えばRheox社製の"Thixinr"の使用が挙げられる。

20

30

【0099】

シリコンペースト状脂肪物質として、例えば8から24の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシタイプのペンダント鎖を有し、20-55℃の融点を有するポリジメチルシロキサン（PDMS）、例えばステアリルジメチコン、特にDow Corning社によりDC2503及びDC25514の商標名で市販されているもの、並びにそれらの混合物が挙げられる。

【0100】

ペースト状脂肪物質は、組成物の全重量に対して0.5から60重量％の割合、好ましくは2から45重量％の割合、より好ましくは5から30重量％の割合で組成物中に存在できる。

【0101】

40

本発明に係る組成物はまた、一つ以上の化粧品的に許容可能（許容可能な寛容性、許容可能な毒性、及び許容可能な感触）な有機溶媒を含むことができる。

【0102】

これらの溶媒は一般的に、組成物の全重量に対して0から90％、好ましくは0.1から90％、より好ましくは10から90％、好適には30から90％の範囲の含量で存在できる。

【0103】

本発明の組成物で使用する溶媒として、上述の親水性有機溶媒に加えて、環境温度で液体であるケトン、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、またはアセトン；環境温度で液体であるプロピ

50

レングリコールエーテル、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、またはジプロピレングリコールモノ（*n*-ブチル）エーテル；短鎖エステル（全部で3から8の炭素原子を有する）、例えばエチルアセテート、メチルアセテート、プロピルアセテート、*n*-ブチルアセテート、またはイソペンチルアセテート；環境温度で液体であるエーテル、例えばジエチルエーテル、ジメチルエーテル、またはジクロロジエチルエーテル；環境温度で液体であるアルカン、例えばデカン、ヘプタン、ドデカン、イソドデカン、またはシクロヘキサン、環境温度で液体である環状芳香族化合物、例えばトルエン及びキシレン；環境温度で液体であるアルデヒド、例えばベンズアルデヒドまたはアセトアルデヒド、並びにそれらの混合物が挙げられる。

10

【0104】

本発明の意味内の用語「ワックス」は、環境温度（25℃）で固体であり、可逆的な固体／液体状態変化を示し、30℃以上で120℃までの範囲である融点を有する脂溶性化合物を意味するように解される。

【0105】

ワックスを液体状態（溶融化）にもたらすと、それは存在するであろうオイルと混和可能となり、微視的に均一な混合物を形成することが可能であるが、環境温度に温度を戻すと、混合物のオイル中でワックスの再結晶化が得られる。ワックスの融点は、示差走査熱量測定計、例えばMetler社によりDSC 30の名称で市販されている熱量測定計を使用して測定できる。

20

【0106】

ワックスはまた、0.05MPaから15MPaの範囲、好ましくは6MPaから15MPaの範囲の硬度を示すことができる。硬度は、0.1mm/sの測定速度で変位し、0.3mmの浸透深度でワックス内に浸透する2mmの直径を有するステンレススチールシリンダーを備えた、Rheo社によりTA-TX2iの名称で市販されている粘度分析器を使用して20℃で測定される、圧縮力の測定によって測定される。

【0107】

ワックスは、炭化水素、フッ素化、及び／またはシリコンのワックスであることができ、植物、鉱物、動物、および／又は合成起源を有することができる。特に前記ワックスは、25℃より高い、好適には45℃より高い融点を示す。本発明の組成物で使用するワックスとして、ビーズワックス、カルナウバワックス、カンデリラワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、セレシン、またはオゾケライト；合成ワックス、例えばポリエチレンワックス、またはフィッシュアトロブシュワックス、シリコンワックス、例えば16から45の炭素原子を有するアルキル若しくはアルコキシジメチコンが挙げられる。

30

【0108】

ゴムは一般的に、高分子量のポリジメチルシロキサン（PDMS）、またはセルロースゴム、またはポリサッカリドであり、ペースト状物質は一般的に、炭化水素化合物、例えばラノリン及びそれらの誘導体、またはPDMSである。

【0109】

固体物質の性質及び量は、所望される機械的特性及びきめに依存する。指標として前記組成物は、組成物の全重量に対して0から50重量%、好適には1から30重量%のワックスを含むことができる。

40

【0110】

ポリマーは、皮膜を形成できる一つ以上の更なる試薬と組み合わせて使用できる。皮膜を形成できるそのような試薬は、所望の機能を実現できることが当業者に既知であるいずれかの化合物から選択でき、特に可塑剤および合着剤から選択できる。

【0111】

本発明に係る組成物は更に、当業者に周知である水溶性染料及び粉体着色材料、例えば顔料、真珠光沢剤、及び反射剤から選択される一つ以上の着色物質を含むことができる。

50

着色物質は、組成物の全重量に対して0.01から50重量%、好ましくは0.01から30重量%の範囲の含量で、組成物中に存在できる。

【0112】

用語「顔料」は、生理学的な媒体中で不溶性であり、組成物を着色することを企図したいずれかの形状の白色または着色された無機または有機粒子を意味するように解される。

【0113】

用語「真珠光沢剤」は、特に特定の軟体動物によってその殻中で生産される、または合成されるいずれかの形状の虹色粒子を意味するように解される。

【0114】

顔料は白色または着色された無機または有機であることができる。無機顔料として、任意に表面処理された二酸化チタン、酸化ジルコニウム、または酸化セリウム、及び酸化亜鉛、酸化鉄（黒色、黄色、または赤色）、または酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリンブルー、水和クロム、及びフェリックブルー、または金属パウダー、例えばアルミニウムパウダー、または銅パウダーが挙げられる。

【0115】

有機顔料として、カーボンブラック、D & Cタイプの顔料、及びコチニールカルミンに基づくレーキ、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、またはアルミニウムの顔料が挙げられる。

【0116】

効果を有する顔料、例えば有機または無機の天然または合成の基体を含む粒子、例えばガラス、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ（エチレンテレフタレート）、セラミックス、またはアルミナもまた挙げられ、前記基体は金属物質、例えばアルミニウム、金、銀、白金、銅、または青銅で、あるいは金属酸化物、例えば二酸化チタン、酸化鉄、または酸化クロムで、並びにそれらの混合物で被覆されてもされなくても良い。

【0117】

真珠光沢顔料は、白色真珠光沢顔料、例えば酸化チタン若しくはオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ、着色真珠光沢顔料、例えば酸化チタンで被覆された酸化鉄被覆マイカ、酸化チタンで被覆された特にフェリックブルーまたは酸化クロム被覆マイカ、酸化チタンで被覆された上述の有機顔料被覆マイカ、及びオキシ塩化ビスマスに基づく真珠光沢顔料から選択できる。界面顔料、特に液晶または多層顔料の使用も挙げられる。

【0118】

水溶性染料は、例えばビートルートジュース、またはメチレンブルーである。

【0119】

本発明に係る組成物は、一つ以上のフィラーを、特に組成物の全重量に対して0.01から50重量%の範囲、好ましくは0.01から30重量%の範囲の含量で更に含むことができる。用語「フィラー」は、組成物の製造温度が何であれ、組成物の媒体中に不溶性であるいずれかの形状の無色または白色の無機または合成粒子を意味するように解される。これらのフィラーは、特に組成物の流動性またはきめを変更するように使用される。

【0120】

フィラーは、いずれかの形状、小板状、球状、または楕円状、いずれかの結晶形態（例えばラメラ状、立方晶、六方晶、斜方晶等）の無機または有機フィラーであることができる。タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ポリアミド（ナイロン（登録商標））パウダー、（Atochem社製のOrgasol（登録商標））、ポリ-β-アラニンパウダー、ポリエチレンパウダー、テトラフルオロエチレンポリマー（テフロン（登録商標））から形成されるパウダー、ラウロイルリシン、デンプン、窒化ホウ素、ポリマー状中空ミクロスフェア、例えばポリビニリデンクロリド／アクリロニトリルのもの、例えばExpancel（登録商標）（Nobel Industry）、またはアクリル酸コポリマーのもの（Dow Corning社製のPolytrap（登録商標））、シリコーン樹脂マイクロビーズ（例えばToshiba社製のTospearl（登録商標））、ポリオルガノシロキサンエラストマー粒子、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、中空シリカミクロスフェア（Maprecos社製のSilica Bead

10

20

30

40

50

s(登録商標))、ガラスまたはセラミックマイクロカプセル、または8から22の炭素原子、好ましくは12から18の炭素原子を有する有機カルボン酸から由来する金属石鹸、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛、またはミリスチン酸マグネシウムが挙げられる。

【0121】

本発明に係る組成物は、化粧品で一般的に使用される成分、例えばビタミン、増粘剤、微量元素、軟化剤、金属イオン封鎖剤、香料、塩基性化剤または酸性化剤、防腐剤、サンスクリーン剤、界面活性剤、抗酸化剤、毛髪の損失を打ち消す剤、抗フケ剤、噴射剤、またはそれらの混合物を含むことができる。

【0122】

もちろん当業者は、このまたはこれらの任意の更なる化合物及び／またはその量を選択するのに有意を払い、本発明に係る対応する組成物の有利な特性が、考慮される添加によって負に影響されない、または実質的に負に影響されないようにするであろう。

【0123】

本発明に係る組成物は、特に懸濁物、分散物、溶液、ゲル、エマルション、特に水中油型(O/W)または油中水型(W/O)または多相(W/O/Wまたはポリオール/O/WまたはO/W/O)エマルション、クリーム、フォーム、ベシクルの分散物、特にイオン性または非イオン性脂質の分散物、二相または多相ローション、パウダーまたはペースト、特にソフトペースト(特にコーン／プレート形状で10分間測定した後、200 s⁻¹の剪断速度で0.1から40 Pa・sのオーダーの25℃での動的粘度を有するペースト)の形態で提供できる。前記組成物は無水であることができる；例えばそれは無水ペーストであることができる。

【0124】

当業者は、一方で使用される成分の性質、特に支持体中でのその溶解度を、他方で組成物の考慮される応用を考慮して、その一般的知見に基づいて適当な投与形態及び調製方法を選択できる。

【0125】

本発明に係る組成物は、メイクアップ組成物、例えば顔色用製品(ファンデーション)、フェイスパウダー、アイシャドウ、唇用製品、コンシーラー、ブラッシャー、マスカラ、アイライナー、眉毛のメイクアップ用製品、リップまたはアイペンシル、爪用製品、例えばネイルワニス、身体のメイクアップ用製品、または毛髪のメイクアップ用製品(ヘアマスカラ)であることができる。

【0126】

本発明に係る組成物はまた、身体及び顔の皮膚のケア用製品、特に抗日光製品、または皮膚の着色用製品(例えば自己日焼け製品)であることができる。

【0127】

本発明に係る組成物は、毛髪製品、特にヘアスタイルの形状維持または毛髪の成型用製品であることができる。ヘア組成物は好ましくは、シャンプー、ゲル、ヘアセットローション、ブローローション、または固定組成物及びスタイリング組成物である。

【0128】

以下の実施例は、制限的なことを企図せず、本発明に係るポリマーを含む組成物を説明する。

【実施例】

【0129】

実施例1：ポリ(イソボルニルアクリレート／イソボルニルメタクリレート／イソブチルアクリレート／アクリル酸)ポリマーの調製

300 gのイソドデカン(1リットルの反応器に導入し、次いで温度を上昇させて、1時間で環境温度(25℃)から90℃とする。105 gのイソボルニルメタクリレート(Arkema社により製造)、105 gのイソボルニルアクリレート(Arkema社により製造)、及び1.8 gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Akzo Nob

10

20

30

40

50

el社製のTrigonox(登録商標)141)を1時間掛けて90℃で添加する。

【0130】

混合物を90℃で1時間30分維持する。75gのイソブチルアクリレート(Fluka社により製造)、15gのアクリル酸、及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを、30分掛けてまだ90℃で前記混合物に導入する。

【0131】

混合物を3時間90℃で維持し、次いで合わせた生成物を冷却する。イソドデカン中で50%のポリマー活性材料を含む溶液を得る。

【0132】

110℃のT_gを有する第一の剛性ポリ(イソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート)ブロックと、-9℃のT_gを有する第二の可撓性ポリ(イソブチルアクリレート/アクリル酸)ブロックと、ランダムなイソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート/イソブチルアクリレート/アクリル酸ポリマーである中間ブロックとを含むポリマーを得る。

10

【0133】

比較ポリマーの実施例、ポリマー2及び3の実施例：

比較例：ポリ(イソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート/イソブチルアクリレート)を、特許出願EP 1 411 069の実施例9の教示に従って調製する。この方法は以下に再言される：

【0134】

100gのイソドデカンと1リットルの反応器に導入し、次いで温度を上昇させて、1時間で環境温度(25℃)から90℃とする。105gのイソボルニルアクリレート、105gのイソボルニルメタクリレート、110gのイソドデカン、及び1.8gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン(Akzo Nobel社製のTrigonox(登録商標)141)を1時間掛けて90℃で添加する。

20

【0135】

混合物を90℃で1時間30分維持する。

【0136】

90gのイソブチルアクリレート、90gのイソドデカン、及び1.2gの2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンを、30分掛けてまだ90℃で前記混合物に導入する。

30

【0137】

混合物を3時間90℃で維持し、次いで合わせた生成物を冷却する。イソドデカン中で50%のポリマー活性材料を含む溶液を得る。

【0138】

128℃のT_gを有する第一のポリ(イソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート)ブロックと、-20℃のT_gを有する第二のポリ(イソブチルアクリレート)ブロックと、ランダムなイソボルニルアクリレート/イソボルニルメタクリレート/イソブチルアクリレートポリマーである中間ブロックとを含むポリマーを得る。

【0139】

本発明の実施例2及び3は、実施例1に記載された方法によって調製する。

40

【0140】

それらの組成は以下の表に要約されている。

【表 1】

実施例	T _g > 20℃を有するブロック(重量%)		T _g ≤ 20℃を有する配列(重量%)	
	イソボルニル アクリレート	イソボルニル メタクリレート	イソブチル アクリレート	アクリル酸
比較例	35	35	30	
実施例 1	35	35	25	5
実施例 2	25	25	45	5
実施例 3	30	30	35	5

10

【0141】

実施例のポリマーのオイルに対する保持

乾燥ポリマー皮膜に配置した油滴で測定する。

【0142】

ポリマー皮膜をイソドデカン中の20%溶液から生産し、0.5mlを2.5×7.5cmのガラスプレートに広げ、環境温度で24時間乾かす。その後、1mlのオリーブオイルをポリマー皮膜の上に広げる。所望の時間（1時間から24時間）の後、過剰なオイルを皮膜から拭き取り、後者を計量して重量の増大を測定する。

【0143】

比較例では1時間後べとつき、5.5%の重量の増大が24時間後に観察される一方、実施例3では1時間後べとつかず、重量の増大は24時間後わずか1%である。

20

【0144】

重量の増大とべとつきは、オリーブオイルに対するポリマーの感度を反映する。感度が大きければ大きいほど、沈着層は食事の間でより容易に有害に影響され、保持は微弱となろう。実施例1のポリマーの保持は、比較例のものより優れている。

【0145】

ポリマーの乾燥沈着層での光沢計で測定された光沢

光沢計を使用する以下の方法によって、光沢を従来通り測定できる。合成溶媒（イソドデカン）中で50%のポリマー溶液の50μmの厚みを有する層を、Form 1A Penopacの名称を有するLeneta(登録商標)コントラストチャートに自動スプレッダーを使用して広げる。層はチャートの少なくとも黒色背景を被覆する。沈着層を25℃の温度で24時間乾燥させ、次いでDr Lange(登録商標)Ref 03光沢計を使用して黒色背景で20°の光沢を測定する。

30

【0146】

実施例1、2、及び3のポリマーの20°の光沢は、それぞれ80、74、及び75に等しい一方、比較例の光沢は71である。

【0147】

60°の光沢を上述のように測定する。

実施例1、2、及び3のポリマーの60°の光沢は、それぞれ90、87、及び87に等しい一方、比較例の光沢は86である。

40

【0148】

実施例1のポリマーを含む液体グロスの実施例

200gの以下の製剤の調製方法は以下の通りである：

・事前に60℃にもたらされたオクチルドデカノール中で、三重ロールミルで3回顔料を粉碎する。覆いをつけた加熱鍋またはビーカー中で、粉碎した材料を環境温度（25℃）で冷却させる。

・コポリマー、スクアラン、ポリブチレン、真珠光沢剤、及び香料を粉碎材料に添加する。合わせた混合物をタービンミキサー（タイプ：Rayneri）を使用して攪拌し均一化する。

50

- ・混合物が均一化したら、約30分Rayneriで800回転／分で攪拌しながら、ポリフェニルトリメチルシロキシジメチルシロキサンを添加する。
- ・最後に発熱性シリカを徐々に添加し、タービンミキサーでの攪拌を20分間1000回転／分で維持する。

【0149】

名称	濃度（重量％）	
精製植物性パーヒドロスクアレン（INCI名：スクアラン）	10.86	
2-オクチルドデカノール	15.39	
アルミナ／シリカ／トリメチロールプロパンで処理された	2.74	
ルチル酸化チタン		10
赤色7号	0.54	
レーキ青色1号	0.16	
レーキ黄色6号	2.58	
黒色酸化鉄	0.25	
マイカ／二酸化チタン／褐色酸化鉄	2	
ポリフェニルトリメチルシロキシジメチルシロキサン ¹	20.03	
ジメチルシランで表面処理された疎水性発熱性シリカ ³	4.5	
実施例1のイソドデカン中に50％の含量の活性材料の	30	
ポリ（イソボルニルメタクリレートーコーイソボルニルアクリレートーコーイソブチルアクリレートーコーアクリル酸）		20
ポリブチレン ²	10.65	
香料	0.3	
合計	100	

¹：Wacker社製のBelsil PDM 1000（粘度1000cPs；MW：9000）

²：Indopol H 100（MW：920）

³：Degussa社製のAerosil R 972

【0150】

一回の動作で唇に適用されたこのグロス組成物は、満足な快適性と光沢の特性を示す。前記組成物の保持も改良される；前記組成物は、唇の輪郭のシワや小ジワに移動しない。

フロントページの続き

(72)発明者 ベルトラン・リオン
フランス・75012・パリ・リュ・ドゥ・フェカン・10/12

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開2004-149772 (JP, A)
特開2005-126417 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 293/00
A61K 8/00-81