

(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2010-59403

(P2010-59403A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 220/28 (2006.01)	C O 8 F 220/28	4 C O 8 3
A 6 1 K 8/90 (2006.01)	A 6 1 K 8/90	4 J 1 0 0
A 6 1 K 8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81	
A 6 1 K 8/891 (2006.01)	A 6 1 K 8/891	
A 6 1 K 8/31 (2006.01)	A 6 1 K 8/31	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 29 頁) 最終頁に続く		

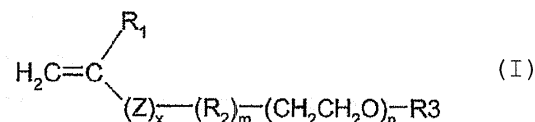
(21) 出願番号	特願2009-170779 (P2009-170779)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成21年7月22日 (2009.7.22)		ロレアル
(31) 優先権主張番号	0855069		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(32) 優先日	平成20年7月24日 (2008.7.24)	(74) 代理人	100109726
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 園田 吉隆
		(74) 代理人	100101199
			弁理士 小林 義教
		(72) 発明者	セリーヌ ファルセ
			フランス国 75012 パリ, リュ
			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、それを含有する化粧品用組成物、及び美容処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】非混和性である2つのポリマーを同じ組成物中で使用しても、相分離、又はデカンテーション、及び一般的に不均質な組成物を生成させない組成物、特に化粧品用組成物を提供する。

【解決手段】20 以下のT_gを有するブロックに、次の式(I)：



[上式中：Zは、好ましくはCOO又はCONHであり、R₂は二価のC₁-C₃₀基であり、nは3～300を含む整数であり、R₃は水素原子又はC₁-C₃₀炭素ベースである]の少なくとも一のモノマーを含有するブロックポリマー。

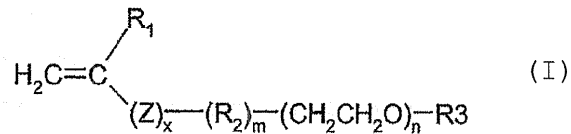
【効果】化粧品的に許容可能な媒体に、前記ブロックポリマーを含有する化粧品用組成物、及び該組成物を使用し、セラチン物質をトリートメントする良好な付着性、良好な保持力を発現。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互いに非融和性である、少なくとも一の第 1 のブロックと少なくとも一の第 2 のブロックを含有し、一方のブロックが 20 以下のガラス転移温度(T_g)を有し、式(I)：



[上式中：

- R_1 は、水素原子又はメチル基であり；
 - Z は、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONCH_3-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-O-CO-$ 、及び $-CO-CH_2-CO-$ から選択される二価の基であり；
 - x は、0 又は 1 であり；
 - R_2 は、飽和又は不飽和、場合によっては芳香族、直鎖状、分枝状又は環状で、O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を含有可能な、1 ~ 30 の炭素原子の炭素ベースの二価の基であり；
 - m は、0 又は 1 であり；
 - n は、3 ~ 300 を含む整数であり；
 - R_3 は、水素原子、又は飽和又は不飽和、場合によっては芳香族、直鎖状、分枝状又は環状で、O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 20 のヘテロ原子を含有可能な、1 ~ 30 の炭素原子の炭素ベース基である]
- の少なくとも一のモノマーを、該ブロックの重量に対して 0.5 重量% ~ 100 重量% 含有するブロックポリマー。

【請求項 2】

前記第 1 及び第 2 のブロックが、第 1 のブロックの少なくとも一の構成モノマーと第 2 のブロックの少なくとも一の構成モノマーを含有する中間セグメントを介して、互いに結合している、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

厳密には 20 を越える T_g を有する少なくとも一のブロックを含有している、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

式(I)において：

- $x = 1$ であり、 Z は COO 又は $CONH$ を表し、及び / 又は
- R_2 は、1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキレン基；O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を有していてもよい、 $C_{11}-C_{12}$ アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基- C_6H_4 -(オルト、メタ又はパラ)；O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を有していてもよい、 $C_{11}-C_{12}$ アルキル基で置換されていてもよいベンジレン基- $C_6H_4-CH_2$ -を表し；及び / 又は
- n は 5 ~ 200 であり；及び / 又は
- R_3 は、水素原子；O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 20 のヘテロ原子を有していてもよい、 $C_{11}-C_{12}$ アルキル基で置換されていてもよいフェニル基；O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を有していてもよい、 $C_{11}-C_{30}$ 、特に $C_{11}-C_{22}$ 、又は $C_{22}-C_{16}$ アルキル基；O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を有していてもよい、 $C_{31}-C_{12}$ 、特に $C_{41}-C_8$ 、又は $C_{51}-C_6$ シクロアルキル基である、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 5】

式(I)のモノマーが、

- $x = 1$ であり、 Z は COO を表し、及び

- $m = 0$ であり、及び
 - $n = 6 \sim 120$ であり、及び
 - R_3 は、水素原子； C_1-C_12 アルキル基で置換されていてもよいフェニル基； C_1-C_30 、特に C_1-C_22 、又は C_2-C_16 アルキル基から選択される；
- ものである、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 6】

式 (I) のモノマーが：

- R_1 が H 又はメチルであり； Z が COO であり、 $x = 1$ 、 $m = 0$ 及び $R_3 = H$ である、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート；
 - R_1 が H 又はメチルであり、 Z が COO であり、 $x = 1$ 、 $m = 0$ 及び $R_3 =$ メチルである、メトキシ-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラートとしても公知の、メチル-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート；
 - R_1 が H 又はメチルであり、 Z が COO であり、 $x = 1$ 、 $m = 0$ 及び $R_3 =$ アルキルである、アルキル-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート；
 - R_1 が H 又はメチルであり、 Z が COO であり、 $x = 1$ 、 $m = 0$ 及び $R_3 =$ フェニルである、ポリ(エチレングリコール)フェニルエーテル(メタ)アクリラートとしても公知の、フェニル-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート；
- から選択される、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

10

【請求項 7】

式 (I) のモノマー又はこのようなモノマーの混合物が、 20 以下の T_g を有するブロックを形成するモノマーの全重量に対して 0.7 重量% \sim 95 重量%、特に 1 重量% \sim 90 重量%、さらには 5 重量% \sim 87 重量%、より好ましくは 10 重量% \sim 85 重量%である、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

20

【請求項 8】

$25000 \sim 1000000$ 、好ましくは $30000 \sim 750000$ 、さらには $40000 \sim 500000$ 、特に $50000 \sim 250000$ の重量平均分子量 (M_w) を有する、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

【請求項 9】

2 を越える、特に $2 \sim 9$ の範囲、好ましくは 2.5 以上、特に $2.5 \sim 8$ の範囲、さらに好ましくは $2.8 \sim 7$ の範囲の多分散度を有する、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

30

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の少なくとも一のブロックポリマーを、化粧品的に許容可能な媒体に含有せしめてなる化粧品用組成物。

【請求項 11】

ブロックポリマーが、単独で又は混合物として、組成物の全重量に対して 1 重量% \sim 45 重量%、特に 2 重量% \sim 40 重量%、さらには 3 重量% \sim 35 重量%の割合で、本発明の組成物に存在する、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

化粧品的に許容可能な媒体が、揮発性又は非揮発性で、炭素ベース、炭化水素ベース、フルオロ及び/又はシリコン油、及び/又は鉱物性、動物性、植物性又は合成由来の溶媒；室温で固体状の脂肪物質、特にロウ、ペースト状脂肪物質及びガム類；水；親水性の有機溶媒；染料；ポリマー；ビタミン類、増粘剤、ゲル化剤、微量元素、柔軟剤、金属イオン封鎖剤、香料、酸性化又は塩基性化剤、防腐剤、サンスクリーン剤、界面活性剤、酸化防止剤、抜毛防止剤、抗フケ剤、噴霧剤、セラミド類、皮膜形成補助剤、又はそれらの混合物から選択される、少なくとも一の成分を含有している、請求項 10 又は 11 に記載の組成物。

40

【請求項 13】

体又は顔の皮膚、唇、爪、睫毛、眉毛及び/又は毛髪の手入れ及び/又はメイクアップのための製品、抗日光又は自己サンタンのための製品、又は毛髪の手入れ、トリートメン

50

ト、成形、メイクアップ又は着色のためのヘアケア製品の形態である、請求項 10 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 14】

メイクアップ製品、特にリップスティック、リップグロス、マスカラ、ネイルラッカー、ファンデーション、又は手入れ用製品、特に顔の手入れ用クリーム、又は抗日光製品の形態である、請求項 10 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

請求項 10 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の化粧品用組成物をケラチン物質に適用することを含む、ケラチン物質をトリートメントするための美容方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規ポリマーと化粧品におけるその使用に関する；本発明はまたこれらポリマーを含有する組成物、特に化粧品用組成物にも関する。

【背景技術】

【0002】

様々なタイプのポリマーが、それらが付与可能な種々の特性のため、従来より化粧品用組成物に使用されている。それらは、例えば皮膚、唇又は外皮のメイクアップ又は手入れのための組成物、例えばネイルラッカー、又はヘアケア組成物に使用されている。しかしながら、融和性がない、すなわち同じ溶媒で非混和性である 2 つのポリマーを同じ組成物中で使用すると、ポリマーの非融和性の故に、相分離、又はデカンテーション、及び一般的に不均質な組成物が生成されるという問題に、処方者は直面する。今日まで、これらの問題は、ポリマーを相溶化させる化合物を組成物中に存在せしめることによってのみ解決することができていた。

20

【0003】

この問題を克服するために、欧州特許出願公開第 1411069 号には、互いに非融和性である少なくとも 2 つのブロックを、該 2 つのブロックのそれぞれの少なくとも一の構成モノマーを含む中間ブロックにより結合した特定構造のポリマーが提案されている。

【0004】

前記特許出願には、主として、アルキル、特にメチル、イソブチル、イソボルニル又はトリフルオロエチル、アクリラート及びメタクリラート又は(メタ)アクリル酸タイプのモノマーから調製されたブロックポリマーが記載されている。これらのポリマーは、一般的に有機溶媒、例えば短鎖エステル(酢酸ブチル又はエチル)、短鎖アルコール、例えばエタノール、又は脂肪族アルカン類、例えばイソドデカンで運ばれるか、また特にそれらに溶解可能である。それらは、光沢があり、わずかに粘着性の皮膜の生成を可能にし、これは、ある種の化粧品分野では特に評価されている。

30

しかしながら、これらの皮膜は、ある種の脆弱性を有し、さらに脂肪物質に、特に経時的に敏感である。

【0005】

特にメイクアップの分野において、現在探究されているものは、外的攻撃、特に食物油又は皮脂等の脂肪物質による「攻撃」に対して耐性があり、堅牢性を示すポリマーである。

40

さらに、これらのポリマーでは、組成物の滑らかさ(glidance)、粘着性(tack)のなさ、快適性、保持力、及び感触に関し、最適な化粧品特性を得ることはできなかった。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明者は、驚くべきことに、有機媒体で運ぶことができ、良好な化粧品特性、例えば担体(支持体)(皮膚又は毛髪)に対する良好な付着性、よって良好な保持力の化粧品用組成物を得ることができる、新規のポリマーを見出した。

【0007】

50

本発明の一主題は、互いに非融和性である少なくとも一の第1のブロックと少なくとも一の第2のブロックを含有し、該ブロックの一方が、20 以下のガラス転移温度(T_g)を有し、該ブロックの重量に対して0.5重量%~13重量%の以下に記載する少なくとも一の式(I)のモノマーを含有するブロックポリマーにある。

また本発明の主題は、化粧品的に許容可能な媒体中に前記ポリマーを含有してなる化粧品用組成物にある。

その感触、柔軟性、滑らかさ、及び粘着性のなさといった、化粧品用組成物の快適性が改善される。

【0008】

本組成物により、光沢があり、わずかに粘着性であると同時に、わずかに脆弱であるか、又は全く脆弱ではなく、十分な可撓性があり、有利には、脂肪物質に対して良好な耐性を有する皮膚を得ることができる。

ポリマー中にPEG単位が存在すると、滑らかさと油に対する非感受性が同時に得られ、すなわち快適性と保持力、さらにはボリュームと光沢が改善されると思われる。

PEG単位を担持するポリマーは、湿潤環境で発現するPEG単位の潤滑性及び滑らかさにより快適性が増している。

【0009】

本発明の組成物は、メイクアップの分野、特に湿潤環境において、増加した快適性、特に改善された滑らかさをもたらす。さらに、外的攻撃(食事、皮脂)、及び摩擦に対する改善された耐性を示す。よって、快適性及び保持力が改善される。

特にリップスティックの場合、快適感及び保持力を長引かせ、膨張効果又はボリュームを生じせしめるために、唇に唾液を使用することによって「再潤滑(relubricate)」が可能になり、ふくらみ効果(pouty effect)が得られ、表面に生成された湿潤皮膚が付着物を保護し；本発明のポリマーは、水分の存在下で膨張することでボリューム、さらには「湿った」光沢のある外観を付与する。

さらに、ポリマーは、メイクアップの分野において特に好まれる油性媒体で運ぶことができ；ここで、PEG(ポリエチレングリコール)単位を有するポリマーは、一般に水性の溶液又は懸濁液で使用され、この媒体はメイクアップの分野で処方されるには困難である。

【0010】

よって、本発明の組成物は、異なるガラス転移温度(T_g)を有し、有利には互いに非融和性である少なくとも一の第1のブロックと少なくとも一の第2のブロックを含有する少なくとも一のブロックポリマーを含む。

「第1のブロック」及び「第2のブロック」なる用語は、ポリマーの構造において該ブロックの順序を決して条件付けるものではないことを指摘しておく。

【0011】

「互いに非融和性のブロック」なる表現は、第1のブロックに相当するポリマーと第2のブロックに相当するポリマーから形成される混合物が、混合物(ポリマーと溶媒)の全重量に対して5重量%以上のポリマー混合物の含有量に対して、室温(25)、大気圧(10^5 Pa)で、ブロックポリマー中に重量で大半を占める重合溶媒に非混和性であることを意味し、

i) 該ポリマーが、それぞれの重量比が10/90~90/10の範囲にある含有量で混合物中に存在し、

ii) 第1及び第2のブロックに相当する各ポリマーが、ブロックポリマー $\pm 15\%$ に等しい平均(重量平均又は数平均)分子量を有している、と理解される。

【0012】

重合溶媒の混合物の場合には、2又はそれ以上の溶媒が存在すれば、該ポリマー混合物は、それらの少なくとも一に非混和性である。言うまでもなく、単一の溶媒中で実施される重合の場合では、この溶媒が主要溶媒である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

前記第 1 及び第 2 のブロックは、有利には、第 1 のブロックの少なくとも一の構成モノマー m 1 と、第 2 のブロックの少なくとも一の構成モノマー m 2 を含有する中間セグメントを介して互いに結合されうる。好ましくは、前記中間セグメントは中間ブロックを形成する。好ましくは、m 2 は m 1 とは異なる。前記中間セグメント又はブロックにより、特にこれら第 1 及び第 2 のブロックが「相溶化」可能となる。

【 0 0 1 4 】

本発明で使用するブロックポリマーは、有利には直鎖状、分枝状又はグラフト化されており、好ましくは付着物、特に皮膜を形成可能な(皮膜形成)直鎖状のブロックエチレン性ポリマーである。

10

「エチレン性ポリマー」なる用語は、エチレン性不飽和を有するモノマーの重合により得られるポリマーを意味する。

「ブロックポリマー」なる用語は、少なくとも 2 の異なるブロック、好ましくは少なくとも 3 の異なるブロックを有するポリマー；好ましくはジブロック又はトリブロックポリマーを意味する。

【 0 0 1 5 】

本発明のポリマーは、直鎖状、分枝状又はグラフト化されており；好ましくは分枝状部及び/又は架橋部を生成可能な任意の多官能性モノマー又は化合物を含有せず、故意に添加されていない。

20

「付着物を形成するポリマー」なる用語は、それ自体で、又は補助剤の存在下で、担体、特にケラチン物質に付着する付着物を形成可能なポリマーを意味する。

「皮膜形成ポリマー」なる用語は、それ自体で、又は皮膜形成補助剤の存在下で、担体、特にケラチン物質に付着する連続皮膜を形成可能なポリマーを意味する。

【 0 0 1 6 】

本発明のポリマーの各ブロックは、1 種類のモノマー、又はいくつかの様々な種類のモノマーから誘導される。このことは、各ブロックが、ホモポリマー又は統計的でも交互等であってもよいコポリマーから形成され得ることを意味する。

30

有利には、それが存在する場合、ポリマーの第 1 のブロックの少なくとも一の構成モノマーと、第 2 のブロックの少なくとも一の構成モノマーを含有する中間セグメント又はブロックは、統計的ポリマーである。好ましくは、前記中間セグメント又はブロックは、本質的には、第 1 のブロックと第 2 のブロックの構成モノマーから誘導される。「本質的に」なる用語は、少なくとも 8 5 %、好ましくは少なくとも 9 0 %、さらには 9 5 %、特に 1 0 0 %であることを意味する。

【 0 0 1 7 】

本発明において、第 1 及び第 2 のブロックは、一般的には 5 以上、好ましくは 1 0 以上、さらに好ましくは 2 0 以上の差異を有する、異なるガラス転移温度を有する。有利には、中間ブロックは、第 1 及び第 2 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。

40

特に言及しない限り、示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 値から決定される理論的 T g 値であり、参考マニュアル、例えば Polymer Handbook、第 4 版 (Brandrup, Immergut, Grulke), 1999, John Wiley において、フォックスの法則として知られている次の関係：

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

(ここで、 w_i は考慮下のブロックにおけるモノマー i の質量分率であり、 T_{gi} はモノマー i のホモポリマーのガラス転移温度である(ケルビンで表す))
に従って見出すことができる。

【 0 0 1 8 】

50

よって、本発明のブロックポリマーは、20 以下の T_g を有する少なくとも一のブロックと、好ましくは、厳密に 20 を超える T_g を有する少なくとも一のブロックを含有する。

好ましくは、一方のブロックは、20 (20 は含まず) ~ 160 、特に 40 ~ 120 、さらには 50 ~ 110 の T_g を有する。

好ましくは、一方のブロックは、-150 ~ 20 (20 を含む)、特に -100 ~ 10 、さらには -50 ~ 0 の T_g を有する。

【0019】

好ましくは、最も高い T_g を有するブロックが、他のブロックに対して、重量で大部分の量を占める。

好ましくは、本発明のブロックポリマーは、専ら第1のブロックと第2のブロックから形成される(よってジブロックポリマーである)か、又は専ら第1のブロック、第2のブロック及び好ましくは中間ブロックである中間セグメントから形成される(よってトリブロックポリマーでありうる)。

【0020】

ブロックポリマーが中間ブロック又はセグメントを含有しない(ジブロック)場合、最も高い T_g を有するブロックは、ブロックポリマーの全重量に対して 50 重量% ~ 90 重量%、特に 55 重量% ~ 80 重量%、より好ましくは 60 重量% ~ 75 重量%の量でブロックポリマー中に存在し得；第2のブロックは、ブロックポリマーの全重量に対して 10 重量% ~ 50 重量%、特に 20 重量% ~ 45 重量%、さらに好ましくは 25 重量% ~ 40 重量%の量で存在しうる。

ブロックポリマーが中間ブロック又はセグメントを含有する場合、最も高い T_g を有するブロックは、ブロックポリマーの全重量に対して 45 重量% ~ 90 重量%、特に 50 重量% ~ 80 重量%、より好ましくは 55 重量% ~ 75 重量%の量でブロックポリマー中に存在し得；第2のブロックは、ブロックポリマーの全重量に対して 9 重量% ~ 45 重量%、特に 10 重量% ~ 40 重量%、より好ましくは 20 重量% ~ 35 重量%の量で存在し得；中間セグメント又はブロックは、ブロックポリマーの全重量に対して、1 重量% ~ 10 重量%、特に 2 重量% ~ 7 重量%、より好ましくは 3 重量% ~ 5 重量%でありうる。

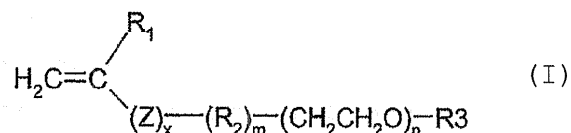
【0021】

前記第1及び/又は第2のブロックは、統計的、交互等、好ましくは統計的であってよいホモポリマー又はコポリマーから形成され得る。

各ブロックの構成モノマーの化学的性質及び/又は量は、要求される T_g を有するブロックが得られるように、当業者が自身の一般的知識に基づき選択できることは明らかである。

【0022】

本発明のポリマーの必須の特徴は、20 以下の T_g を有するポリマーが、式(I)：



[上式中：

- R₁ は、水素原子又はメチル基であり；
- Z は、-COO-、-CONH-、-CONCH₃-、-OCO-、-O-、-SO₂-、-CO-O-CO-、及び-CO-CH₂-CO-から選択される二価の基であり；
- x は、0 又は 1 であり；
- R₂ は、飽和又は不飽和、場合によっては芳香族、直鎖状、分枝状又は環状で、O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を含有可能な、1 ~ 30 の炭素原子の炭素ベースの二価の基であり；
- m は、0 又は 1 であり；

- n は、3 ~ 300 を含む整数であり；
- R_3 は、水素原子、又は飽和又は不飽和、場合によっては芳香族、直鎖状、分枝状又は環状で、O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 20 のヘテロ原子を含有可能な、1 ~ 30 の炭素原子の炭素ベース基である]

の少なくとも一モノマー、又はこのようなモノマーの混合物を、このブロックの重量に対して 0.5 重量% ~ 100 重量% 含有することである。

【0023】

好ましくは、 $x = 1$ であり、 Z は COO 又は $CONH$ 、好ましくは COO を表す。

R_2 基において、ヘテロ原子(類)が存在する場合、それ(それら)は、該 R_2 基の鎖に挿入されていてもよく、又は該 R_2 基は、ヒドロキシル、アミノ(NH_2 、 NHR' 、又は $NR'R''$ で、 R' 及び R'' が同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状の C_1-C_2 アルキル、特にメチル又はエチルを表すもの)、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、又は $-COOH$ 等の、それらを含有する一又は複数の基で置換されていてもよい。

特に、 R_2 は、基- O -、 $-N(R)$ -又は $-CO$ -、及びそれらを組合せたもの、特に $-O-CO-O$ -、 $-CO-O$ -、 $-N(R)CO$ -； $-O-CO-NR$ -、 $-NR-CO-NR$ -で、 R が、O、N、S、F、Cl、Br、Si 及び P から選択される 1 ~ 12 のヘテロ原子を有していてもよい、直鎖状又は分枝状の C_1-C_2 アルキル、又は H を表すものを含み得る。

【0024】

R_2 は、特に：

- 1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキレン基、例えばメチレン、エチレン、 n -プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、tert-ブチレン、ペンチレン、イソペンチレン、 n -ヘキシレン、イソヘキシレン、ヘプチレン、イソヘプチレン、 n -オクチレン、イソオクチレン、ノニレン、イソノニレン、デシレン、イソデシレン、 n -ドデシレン、イソドデシレン、トリデシレン、 n -テトラデシレン、ヘキサデシレン、 n -オクタデシレン、ドコサニレン、又はアラキニエン(arachinyne)；

- 5 ~ 10 の炭素原子を有する飽和又は不飽和のシクロアルキレン基、例えばシクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、シクロノニレン、又はシクロドデシレン；

- O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を有していてもよい、 C_1-C_12 アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基- C_6H_4 -(オルト、メタ又はパラ)；

- O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を有していてもよい、 C_1-C_12 アルキル基で置換されていてもよいベンジレン基- $C_6H_4-CH_2$ -；

- 式- $CH_2-O-CO-O$ -、 $CH_2-CH_2-O-CO-O$ -、 $-CH_2-CO-O$ -、 $-CH_2-CH_2-CO-O$ -、 $-CH_2-O-CO-NH$ -、 $-CH_2-CH_2-O-CO-NH$ -； $-CH_2-NH-CO-NH$ -、 $-CH_2-CH_2-NH-CO-NH$ -； $-CH_2-CHOH$ -、 $-CH_2-CH_2-CHOH$ -、 $-CH_2-CH_2-CH(NH_2)$ -、 $-CH_2-CH(NH_2)$ -、 $-CH_2-CH_2-CH(NHR')$ -、 $-CH_2-CH(NHR')$ -、 $-CH_2-CH_2-CH(NR'R'')$ -、 $-CH_2-CH(NR'R'')$ -、 $-CH_2-CH_2-CH_2-NR'$ -、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O$ -； $-CH_2-CH_2-CHR'-O$ -の基で、 R' 及び R'' が、O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 12 のヘテロ原子を有していてもよい、直鎖状又は分枝状の C_1-C_2 アルキルを表すもの；又は

- これらの基の混合物；

であってよい。

【0025】

好ましくは、 R_2 は：

- 1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキレン基、特にメチレン、エチレン、 n -プロピレン、 n -ブチレン、 n -ヘキシレン、 n -オクチレン、 n -ドデシレン、又は n -オクタデシレン；

- O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 18 のヘテロ原子を有していてもよ

い、C 1 - C 1 2 アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基 - C₆H₄ - (オルト、メタ又はパラ) ;

- O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 1 8 のヘテロ原子を有していてもよい、C 1 - C 1 2 アルキル基で置換されていてもよいベンジレン基 - C₆H₄ - CH₂ - ;
であってよい。

【 0 0 2 6 】

好ましくは、n は 5 ~ 2 0 0、さらに好ましくは 6 ~ 1 2 0、又は 7 ~ 5 0 である。

好ましくは、R 3 は水素原子 ; O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 2 0 のヘテロ原子を有していてもよい、C 1 - C 1 2 アルキル基で置換されていてもよいフェニル基 ; O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 1 8 のヘテロ原子を有していてもよい、C 1 - C 3 0、特に C 1 - C 2 2、又は C 2 - C 1 6 アルキル基 ; O、N、S、F、Si 及び P から選択される 1 ~ 1 8 のヘテロ原子を有していてもよい、C 3 - C 1 2、特に C 4 - C 8、又は C 5 - C 6 シクロアルキル基である。

R 3 基としては、メチル、エチル、プロピル、ベンジル、エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、ベヘニル(-(CH₂)₂₁-CH₃)、さらにフルオロアルキル鎖、例えばヘプタデカフルオロオクチルスルホニルアミノエチル CF₃-(CF₂)₇-SO₂-N(C₂H₅)-CH₂-CH₂ ; 又は -CH₂-CH₂-CN、スクシンイミド、マレイミド、メシチル、トシル、トリエトキシシラン又はフタルイミド鎖を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

好ましい式 (I) のモノマーは :

- x = 1、Z が COO を表し、
- m = 0、
- n = 6 ~ 1 2 0、
- R 3 が、C 1 - C 1 2 アルキル基で置換されていてもよいフェニル基 ; C 1 - C 3 0、特に C 1 - C 2 2、又は C 2 - C 1 6 アルキル基 ; 水素原子から選択される ;
ものである。

好ましくは、式 (I) のモノマーは 3 0 0 ~ 5 0 0 0 g / m o l の分子量を有する。

【 0 0 2 8 】

特に好ましい式 (I) のモノマーとしては :

- R 1 が H 又はメチルであり ; Z が COO であり、x = 1、m = 0 及び R 3 = H である、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート ;
- R 1 が H 又はメチルであり、Z が COO であり、x = 1、m = 0 及び R 3 = メチルである、メトキシ-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラートとしても公知の、メチル-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート ;
- R 1 が H 又はメチルであり、Z が COO であり、x = 1、m = 0 及び R 3 = アルキルである、アルキル-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート ;
- R 1 が H 又はメチルであり、Z が COO であり、x = 1、m = 0 及び R 3 = フェニルである、ポリ(エチレングリコール)フェニルエーテル(メタ)アクリラートとしても公知の、フェニル-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート ;
を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

市販されているモノマーの例は :

- サートマー・ケミカルズ社(Sartomer Chemicals)から販売されている、CD 5 5 0 (メトキシ-ポリ(エチレングリコール 5 5 0)メタクリラート)、及び CD 3 5 0 (メトキシ-ポリ(エチレングリコール 3 5 0)メタクリラート) ;
- シン-ナカムラ・ケミカルズ社(Shin-Nakamura Chemicals)から入手可能な、M 2 3 0 G (メトキシ-ポリエチレングリコール(2 3 の繰り返し単位)メタクリラート)、及び M 9 0 G (メトキシ-ポリ(エチレングリコール(9 の繰り返し単位))メタクリラート) ;
- シグマ-アルドリッチ社(Sigma-Aldrich)から入手可能な、平均分子量 3 0 0、4 7 5 又は 1 1 0 0 のメトキシ-ポリ(エチレングリコール)メタクリラート ;

- シグマ-アルドリッチ社から入手可能な、平均分子量 4 2 6 のメトキシ-ポリ(エチレングリコール)アクリラート；
- ビソマー(Bisomer)の名称でコグニス社(Cognis)から、商品名：M P E G 3 5 0、M P E G 5 5 0、S 1 0 W又はS 2 0 Wとしてラポルト社(Laporte)から入手可能な、メトキシ-ポリ(エチレングリコール)メタクリラート；
- ポリサイエンス社(Polysciences)からの、平均分子量 1 9 0 0 又は 5 0 0 0 のポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル、モノ(スクシンイミジルスクシナート)エステル；
- シポマー(Sipomer) B E Mの名称で、ローディア社(Rhodia)から入手可能な、ベヘニルポリ(エチレングリコール P E G - 2 5)メタクリラート；
- アルドリッチ社から入手可能な、平均分子量 2 3 6、2 8 0 又は 3 2 4 のポリ(エチレングリコール)フェニルエーテルアクリラート；
- フルカ社(Fluka)から商業的に入手可能なメトキシポリエチレングリコール- 5 0 0 0 - 2 -(ビニルスルホニル)エチルエーテル；
- アルドリッチ社から入手可能なポリエチレングリコールエチルエーテルメタクリラート；
- モノマー & ポリマーダジャックラボラトリー(Monomer & Polymer Dajac Laboratories)からの、ポリエチレングリコール 8 0 0 0、4 0 0 0、2 0 0 0 メタクリラート；
- アルケマ社(Arkema)からの、メトキシ-ポリ(エチレングリコール) 2 0 0 0 メタクリラートノルソクリル(Norsocryl) 4 0 2；
- アルケマ社からの、メトキシ-ポリ(エチレングリコール) 5 0 0 0 メタクリラートノルソクリル 4 0 5；
- アルドリッチ社からの、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリラート、 $M_n = 454 \text{ g/mol}$ 、 $DP = 8-9$ ；

10

20

である。

【0030】

特に好ましい式(I)のモノマーは、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート類、及びアルキル-ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリラート類、特にメチル-ポリ(エチレングリコール)メタクリラート類から選択される。

好ましくは、式(I)のモノマー又はこのようなモノマーの混合物は、20 以下の T_g を有するブロックを形成するモノマーの全重量に対して 0.7 重量% ~ 95 重量%、特に 1 重量% ~ 90 重量%、さらには 5 重量% ~ 87 重量%、好ましくは 10 重量% ~ 85 重量%である。

30

本発明の特定の一実施態様において、単独又は混合物としての式(I)のモノマーは、ポリマーの他のブロック、特に厳密には 20 を超える T_g を有するブロック中に存在してよく；この場合、それは、該ブロックの全重量に対して、好ましくは 0.5 重量% ~ 30 重量%、特に 1 重量% ~ 25 重量%、又は 2 重量% ~ 20 重量%である。

【0031】

ポリマー中に存在し得る、よって 20 未満の T_g を有するブロックの一部、及び他のブロックの全て又は一部を構成する他のモノマーは、単独で又は混合物として、次のモノマーから選択されてよい；

40

- (i) 2 ~ 10 の炭素を有するエチレン性炭化水素、例えばエチレン、イソブレン又はブタジエン；

【0032】

- (ii) 式： $CH_2=CHCOOR_3$ 、又は $CH_2=C(CH_3)COOR_3$

[上式中、 R_3 は：

- O、N、S 及び P、及びハロゲン原子(C l、B r、I 及び F)から選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入、及び/又は置換基として有していてもよい、1 ~ 22 の炭素原子、特に 4 ~ 20、又は 6 ~ 18 の炭素原子を有する、飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のアルキル基で；

50

特に R_3 は、メチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、エチルヘキシル、オクチル、ラウリル、イソオクチル、イソデシル、ドデシル、ベヘニル、又はステアリル基；2-エチルペルフルオロヘキシル；又は C_{1-4} ヒドロキシアルキル基、例えば2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシブチル又は2-ヒドロキシプロピル；又は (C_{1-4}) アルコキシ (C_{1-4}) アルキル基、例えばメトキシエチル、エトキシエチル又はメトキシプロピルであってもよく；

- C_3-C_{12} シクロアルキル基、例えばイソボルニル、シクロヘキシル、又は *t*-ブチルシクロヘキシル基；

- C_3-C_{20} アリール基、例えばフェニル基；

- C_4-C_{30} アラルキル基 (C_1-C_8 アルキル基)、例えば2-フェニルエチル、*t*-ブチルベンジル又はベンジル；

- O、N 及び S から選択される一又は複数のヘテロ原子を有し、環が芳香族であってもよい、4 ないし 12 員の複素環基；

- ヘテロシクロアルキル基 ($1 \sim 4$ C アルキル)、例えばフルフリルメチル又はテトラヒドロフルフリルメチル；

を表し、

ここで該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロシクロアルキル基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及び O、N、S 及び P、及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 及び F) から選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入、及び / 又は置換基として有していてもよい、直鎖状又は分枝状の C_1-C_4 アルキル基から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい]

の(メタ)アクリラート類；

【0033】

-(iii) 次の式： $CH_2=CHCONR_6R_7$ 又は $CH_2=C(CH_3)CONR_6R_7$ の(メタ)アクリルアミド類であって、 R_6 及び R_7 が同一でも異なってもよく；

- 水素原子；又は

- O、N、S 及び P、及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 及び F) から選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入、及び / 又は置換基として有していてもよい、1 ~ 22 の炭素原子、特に 4 ~ 20、又は 6 ~ 18 の炭素原子を有する、飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝状のアルキル基で；

特に R_6 及び / 又は R_7 は、メチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、エチルヘキシル、オクチル、ラウリル、イソオクチル、イソデシル、ドデシル、ベヘニル、又はステアリル基；2-エチルペルフルオロヘキシル；又は C_{1-4} ヒドロキシアルキル基、例えば2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシブチル又は2-ヒドロキシプロピル；又は (C_{1-4}) アルコキシ (C_{1-4}) アルキル基、例えばメトキシエチル、エトキシエチル又はメトキシプロピルであってもよく；

- C_3-C_{12} シクロアルキル基、例えばイソボルニル、シクロヘキシル、*t*-ブチルシクロヘキシル基；

- C_3-C_{20} アリール基、例えばフェニル基；

- C_4-C_{30} アラルキル基 (C_1-C_8 アルキル基)、例えば2-フェニル-エチル、*t*-ブチルベンジル又はベンジル；

- O、N 及び S から選択される一又は複数のヘテロ原子を有し、環が芳香族であってもよい、4 ないし 12 員の複素環基；

- ヘテロシクロアルキル基 (C_1-C_4 アルキル)、例えばフルフリルメチル又はテトラヒドロフルフリルメチル；

を表し、

ここで該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロシクロアルキル基は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及び O、N、S 及び P、及びハロゲン原子 (Cl、Br、I 及び F) から選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入、及び / 又は置換基として有していてもよい、直鎖状又は分枝状の C_1-C_4 アルキル基から選択される一又は複

10

20

30

40

50

数の置換基で置換されていてもよいものである。

特に、(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-ドデシル(メタ)アクリルアミド、N-ウンデシル(メタ)アクリルアミド、及びN-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドを挙げることができる；

【0034】

(iv) 次の式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$ 又は $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$

[上式中、 R_9 はヒドロキシル基、ハロゲン(C1又はF)、 NH_2 、 R_{14} がフェニル基又は C_1-C_{12} アルキル基を表す OR_{14} (モノマーはビニル又はアリルエーテル)；アセトアミド(NHCOCH_3)； R_{15} が2～12の炭素の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表す OCOR_{15} 基(モノマーはビニル又はアリルエステル)；又は

- O、N、S及びP、及びハロゲン原子(C1、Br、I及びF)から選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入、及び/又は置換基として有していてもよい、1～22の炭素原子、特に4～20、又は6～18の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基；

- C_3-C_{12} シクロアルキル基、例えばイソボルニル又はシクロヘキシル、

- C_3-C_{20} アリール基、例えばフェニル；

- C_4-C_{30} アラルキル基(C_1-C_8 アルキル基)、例えば2-フェニルエチル又はベンジル；

- O、N及びSから選択される一又は複数のヘテロ原子を有し、環が芳香族であってもよい、4ないし12員の複素環基；

- ヘテロシクロアルキル基(C_1-C_4 アルキル基)、例えばフルフリルメチル又はテトラヒドロフルフリルメチル；

から選択される基であり、

ここで該シクロアルキル、アリール、アラルキル、複素環又はヘテロシクロアルキル基は、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、及びO、N、S及びP、及びハロゲン原子(C1、Br、I及びF)から選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入、及び/又は置換基として有していてもよい、直鎖状又は分枝状の C_1-C_4 アルキル基から選択される一又は複数の置換基で置換されていてもよい]

のビニル化合物。

ビニルシクロヘキサン、スチレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルエチルヘキサノアート、ネオノナン酸ビニル、及びネオドデカン酸ビニル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、及びイソブチルビニルエーテルを挙げることができる。

【0035】

(v) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、ビニル安息香酸、又はビニルリン酸、及びそれらの塩等の、少なくとも一のカルボン酸、リン酸又はスルホン酸、又は無水官能基を有するエチレン性不飽和モノマー。

【0036】

(vi) 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、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)アクリレート、又はジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、及びそれらの塩等の、少なくとも一の第3級アミン官能基を有するエチレン性不飽和モノマー。

【0037】

塩は、無機塩基、例えば LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NH_4OH 又は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を用いて；又は有機塩基、例えば第1級、第2級又は第3級アルキルアミン、特にトリエチルアミン又はブチルアミンを用いて、アニオン性基を中和させることによ

10

20

30

40

50

って形成させてもよい。この第1級、第2級又は第3級アルキルアミンは、一又は複数の窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよく、よって、例えば一又は複数のアルコール官能基を有していてもよく：特に2-アミノ-2-メチルプロパノール、トリエタノールアミン、及び2-ジメチルアミノプロパノールを挙げることができる。また、リジンもしくは3-(ジメチルアミノ)プロピルアミンを挙げることができる。

【0038】

さらに、無機酸、例えば硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、又はホウ酸の塩を挙げることができる。またさらに、一又は複数のカルボン酸、スルホン酸又はホスホン酸基を有していてもよい、有機酸の塩を挙げることができる、それらは直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族酸、又は芳香族酸であってよい。これらの酸は、例えばヒドロキシ基の形態で、O及びNから選択される一又は複数のヘテロ原子をさらに有していてもよい。特にプロピオン酸、酢酸、テレフタル酸、クエン酸及び酒石酸を挙げることができる。

10

【0039】

そのホモポリマーが20 を越えるT_gを有し、特に20 を越えるT_gを有するブロックに存在し得るモノマーとしては：

- 式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$

[上式中、R₁は、直鎖状又は分枝状で未置換であり、1～4の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル又はイソブチル基を表すか、又はR₁はC₄-C₁₂シクロアルキル基、特にイソボルニルを表す]

のメタクリレート類；

20

- 式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$

[上式中、R₂はtert-ブチル基又はC₄-C₁₂シクロアルキル基、特にイソボルニル基を表す]

のアクリレート類；

- 式： $\text{CH}_2=\text{CR}'-\text{CO}-\text{NR}_7\text{R}_8$

[上式中、R'はH又はCH₃を示し、R₇及びR₈は同一でも異なってもよく、水素原子、又は直鎖状又は分枝状のC₁-C₁₂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、イソオクチル又はイソノニル基を表すか、又はR₇はHを表し、R₈は1,1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す]

の(メタ)アクリルアミド類；

30

- メタクリル酸及びアクリル酸；

を特に挙げることができる。

【0040】

特に、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、tert-ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸イソボルニル、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、N、N-ジブチルアクリルアミド、n-ブチルメタクリレート、アクリル酸シクロデシル、アクリル酸ネオペンチル、及びイソデシルアクリルアミド、及びそれらの混合物を挙げることができる。

40

【0041】

そのホモポリマーが20 以下のT_gを有し、特に20 以下のT_gを有するブロックに存在し得るモノマーとしては：

- 式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_3$

[上式中、R₃は、O、N、Sから選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入されていてもよい、tert-ブチル基を除く、直鎖状又は分枝状で未置換のC₁-C₁₂アルキル基を表す]

のアクリレート類；

- 式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$

[上式中、R₄は、O、N及びSから選択される一又は複数のヘテロ原子が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝状で未置換のC₆-C₁₂アルキル基を表す]

50

のメタクリラート類；

- 式： $R_5 - CO - O - CH = CH_2$

[上式中、 R_5 は、直鎖状又は分枝状の $C_4 - C_{12}$ アルキル基を表す]

のビニルエステル；

- ($C_4 - C_{12}$ アルキル) ビニルエーテル、特にメチルビニルエーテル及びエチルビニルエーテル；

- N-($C_4 - C_{12}$ アルキル) アクリルアミド類、例えば N-オクチルアクリルアミド；

- 及びそれらの混合物、

を特に挙げることができる。

特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、及び 2-エチルヘキシル(メタ)アクリラート、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0042】

好ましい一実施態様において、本発明のポリマーは、少なくとも一のブロック、好ましくは各ブロックに、(メタ)アクリル酸エステルから選択される少なくとも一のモノマーを含有し、場合によっては、アクリル酸及びメタクリル酸、又はそれらの混合物から選択される少なくとも一の第 2 のモノマーをさらに含有していてもよい。

好ましくは、ブロックポリマーの全ての構成モノマーは、(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリル酸から選択される。

【0043】

よって、モノマーは、単独で又は混合物として、特に：

- $C_1 - C_{22}$ 、特に $C_4 - C_{20}$ 、又は $C_6 - C_{18}$ (メタ)アクリル酸アルキル、又は $C_3 - C_{12}$ (メタ)アクリル酸シクロアルキル、特に(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸イソブチル、2-エチルヘキシル(メタ)アクリラート、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸メチル、又は tert-ブチル(メタ)アクリラート；

- (メタ)アクリル酸；

特に単独で又は混合物として：

- $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_3 - C_{12}$ シクロアルキルメタクリラート類、特にメタクリル酸メチル、メタクリル酸イソボルニル、又はメタクリル酸イソブチル；

- tert-ブチルアクリラート、アクリル酸メチル、アクリル酸イソブチル、又はアクリル酸イソボルニル；

- アクリル酸及びメタクリル酸；

から選択される。

【0044】

好ましい一実施態様において、ブロックポリマーは：

- R_2 が $C_4 - C_{12}$ シクロアルキル基を表す、式 $CH_2 = CH - COOR_2$ の少なくとも一のアクリラートモノマー、及び R'_2 が $C_4 - C_{12}$ シクロアルキル基を表す、式 $CH_2 = C(CH_3) - COOR'_2$ の少なくとも一のメタクリラートモノマーから得られる第 1 のブロック；好ましくは該ブロックは厳密には 20 を超える Tg が有するもの、及び

- 少なくとも一の式 (I) のモノマー、そのホモポリマーが 20 以下の Tg を有する少なくとも一の付加的なモノマー、場合によっては少なくとも一の(メタ)アクリル酸モノマーから得られる第 2 のブロック；好ましくは該ブロックが 20 以下の Tg を有するもの；

を含有する。

【0045】

この実施態様において、第 1 のブロックは、専ら、前記アクリラートモノマー及び前記メタクリラートモノマーから得られる。アクリラートモノマー及びメタクリラートモノマーは、好ましくは 30 / 70 ~ 70 / 30、さらに好ましくは 40 / 50 ~ 50 / 40、特に約 50 / 50 の質量割合である。第 1 のブロックの割合は、ポリマーの重量に対して、有利には 20 重量% ~ 90 重量%、より好ましくは 30 重量% ~ 80 重量%、さらには

10

20

30

40

50

60重量%～80重量%の範囲である。また第1のブロックは、好ましくはメタクリル酸イソボルニルとアクリル酸イソボルニルとの重合により得られる。また第1のブロックは、(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； R_1 が、直鎖状又は分枝状で未置換であり、1～4の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル又はイソブチル基を表す、式 $CH_2=C(CH_3)-COOR_1$ のメタクリラートをさらに含み得る。

【0046】

この実施態様において、第2のブロックは、式(I)のモノマー、アクリル酸、及びそのホモポリマーが20以下のTgを有するモノマー、特にアクリル酸イソブチルから好ましくは得られる。

10

【0047】

第1及び/又は第2のブロックは、上述したモノマーの他に、先に記載した主要モノマーとは異なる、付加的なモノマーとして公知の、一又は複数の他のモノマーを含有していてもよい。付加的なモノマーは、ポリマーの重量に対して0.5重量%～30重量%であってよい。この実施態様において好ましくは、ポリマーは任意の付加的なモノマーを含有せず、専ら上述したモノマーから形成される。

【0048】

本発明のブロックポリマーの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは25000～100000、より好ましくは30000～75000、さらには40000～50000、特に50000～250000である。

20

【0049】

重量平均(Mw)及び数平均(Mn)分子量は、ゲル透過液体クロマトグラフィー(THF溶媒、直鎖状のポリスチレン標準、屈折率及びUV検出器を用いて確立された検量線)により決定される。

【0050】

好ましくは、本発明のポリマーの多分散度は2を超える、例えば2～9の範囲、好ましくは2.5以上、例えば2.5～8の範囲、さらに好ましくは2.8～7の範囲である。ポリマーの多分散度Ipは、数平均分子量Mnに対する重量平均分子量Mwの比率に等しい。

【0051】

ブロックポリマーは、次の調製方法に従い、ラジカル溶液重合により得ることができる：

30

- 重合溶媒の一部を適切な反応器に導入し、重合に適した温度(典型的には60～120)に達するまでシステムを加熱し；
 - 一度この温度に到達したら、第1のブロックの構成モノマーを重合開始剤の一部存在下で添加し；
 - 好ましくは90%の最大転換度合いに相当する時間Tの後、第2のブロックの構成モノマーと残りの開始剤を導入し；
 - 混合物を時間T'の間(特に3～6時間の範囲内)放置して反応させ、その後、混合物を室温(25)まで冷却することで；
- 重合溶媒中に溶解したポリマーが得られる。

40

【0052】

「重合溶媒」なる用語は、特に酢酸エチル、酢酸ブチル、C1-C6アルコール類、例えばイソプロパノール又はエタノール、及び脂肪族アルカン類、例えばイソドデカン、及びそれらの混合物から選択される溶媒又は溶媒の混合物を意味する。好ましくは、重合溶媒は酢酸ブチルとイソプロパノールの混合物、又はイソドデカンである。

【0053】

好ましくは、ブロックポリマーは水溶性ではない、すなわち本ポリマーは、水、又は2～5の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のモノアルコール類、例えばエタノール、イソプロパノール又はn-プロパノールと水との混合物に、pHの変化なしに、室温(25)

50

にて、少なくとも1重量%の活性物質含有量で溶解しない。

【0054】

好ましくは、前記ブロックポリマーは、単独で又は混合物として、組成物の全重量に対して1重量%～45重量%、特に2重量%～40重量%、さらには3重量%～35重量%の割合で、本発明の組成物に存在し得る。

【0055】

本発明の化粧品用組成物は、前記ポリマーの他に、生理学的に許容可能な媒体、特に化粧品的又は製薬的に許容可能な媒体、すなわち顔又は体の皮膚、唇、毛髪、睫毛、眉毛及び爪等のケラチン物質と融和性のある媒体を含有する。

本発明の組成物は、本発明のポリマーについての溶剤を構成し、揮発性又は非揮発性で、炭素ベース、炭化水素ベース、フルオロ及び/又はシリコン油、及び/又は鉱物性、動物性、植物性又は合成由来の溶媒から、単独で又は混合物として選択される少なくとも一の化合物を含有していてもよい液状脂肪相を有利には含有し、但し、それらは安定した均質混合物を形成し、意図する使用と融和性のあるものである。

【0056】

本発明の目的において、「揮発性」なる用語は、室温(25℃)、大気圧(1atm)で、ケラチン物質又は唇と接触して1時間未満に蒸発可能な任意の化合物を称する。この揮発性化合物は、室温、大気圧で0ではない蒸気圧、特に0.13Pa～40000Pa(10⁻³～300mmHg)の範囲、さらには1.3Pa～13000Pa(0.01～100mmHg)の範囲、好ましくは1.3Pa～1300Pa(0.01～10mmHg)の範囲の蒸気圧を有する。対照的に、「非揮発性」なる用語は、室温、大気圧で、ケラチン物質又は唇上に少なくとも数時間、そのまま残る化合物、特に10⁻²mmHg(0.13Pa)未満の蒸気圧を有するものを称する。

【0057】

好ましくは、本発明の組成物の生理学的に許容可能な媒体は、単独で又は混合物として以下のものから選択され得る、少なくとも一の油及び/又は溶媒を、液状脂肪相に含有していてもよい：

1) モノアルコール及びポリアルコールとモノカルボン酸とのエステル、有利には、該エステルはC12-C15安息香酸アルキルであるか、又は次の式： $R'_1-COO-R'_2$ ：[上式中、

R'_1 は、場合によっては一又は複数のエチレン性二重結合を有していてもよく、置換されていてもよい、1～40の炭素原子、好ましくは7～19の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、その炭化水素ベース鎖には、N及びOから選択される一又は複数のヘテロ原子、及び/又は一又は複数のカルボニル官能基が挿入されていてもよく、さらに

R'_2 は、場合によっては一又は複数のエチレン性二重結合を有していてもよく、置換されていてもよい、1～40の炭素原子、好ましくは3～30の炭素原子、さらに好ましくは3～20の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、その炭化水素ベース鎖には、N及びOから選択される一又は複数のヘテロ原子、及び/又は一又は複数のカルボニル官能基が挿入されていてもよい]

に相当する。「置換されていてもよい」なる用語は、 R'_1 及び/又は R'_2 が、例えばO及び/又はNから選択される一又は複数のヘテロ原子を有する基、例えばアミノ、アミン、アルコキシ又はヒドロキシルから選択される、一又は複数の置換基を担持していてもよいことを意味する。

【0058】

R'_1 基の具体例は、脂肪酸、好ましくは酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、オレオステアリン酸、アラキドン酸、及びエルカ酸、及びそれら

の混合物により構成される群から選択される高級脂肪酸から誘導されるものである。

好ましくは、 R'_1 は、4 ~ 14 の炭素原子、より好ましくは8 ~ 10 の炭素原子を有する、未置換で分枝状のアルキル基であり、 R'_2 は、5 ~ 15 の炭素原子、好ましくは9 ~ 11 の炭素原子を有する、未置換で分枝状のアルキル基である。

【0059】

特に、N及びOから選択される一又は複数のヘテロ原子、及び/又は一又は複数のカルボニル官能基が、それらの炭化水素ベース鎖に挿入されていてもよい $C_8 - C_{48}$ エステル：特にプルセリン油(セトステアリルオクタノアート)、イソノナン酸イソノニル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、2-エチルヘキシルパルミタート、2-オクチルドデシルステアラート、2-オクチルドデシルエルカート、イソステアリン酸イソステアリル、 $C_{12} - C_{15}$ 安息香酸アルキル、ラウリン酸ヘキシル、又はアジピン酸ジイソプロピル；及びアルコール又はポリアルコール、例えば脂肪アルコールのヘプタノアート類、オクタノアート類、デカノアート類、又はリシノレアート類、例えばプロピレングリコールジオクタノアート、さらにはN-ラウロリルサルコシン酸イソプロピル(特に、味の素のエルドゥー(Eldew)-205SL)；ヒドロキシル化エステル、例えば乳酸イソステアリル又はリンゴ酸ジイソステアリル；及びペンタエリトリールエステル；分枝状の $C_8 - C_{16}$ エステル、特にネオペンタン酸イソヘキシルを、好ましく挙げることができる。

10

【0060】

2) グリセロール、 C_4 ないし C_{24} の多様な鎖長さを有し、これらの鎖が直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であってよい脂肪酸の脂肪酸エステルで構成される、トリグリセリドが高含有量である炭化水素ベースの植物性油；これらの油は、特に小麦胚芽油、トウモロコシ油、ヒマワリ油、シア油、ヒマシ油、スイートアルモンド油、マカダミア油、アプリコット油、大豆油、菜種油、綿実油、アルファルファ油、ケシ油、カボチャ油、ゴマ種子油、マロー油、アボカド油、ヘーゼルナッツ油、グレープシード油、クロフサスグリの実油、マツヨイグサ油、穀類油、大麦油、キノア油、オリブ油、ライ麦油、ベニバナ油、ククイノキ油、トケイソウ油、マスキローズ油、ホホバ油、パーム油又は美葉油；又はカプリル/カプリン酸のトリグリセリド類、例えばステアリンネリーズ・デュボア社(Stearineries Dubois)社から販売されているもの、又はダイナミットノーベル社(Dynamit Nobel)からミグリオール(Miglyol) 810(登録商標)、812(登録商標)及び818(登録商標)の名称で販売されているものである。

20

30

【0061】

3) $C_6 - C_{32}$ 、特に $C_{12} - C_{26}$ アルコール、特にモノアルコール、例えばオレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、イソステアリルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-ブチルオクタノール、2-ウンデシルペンタデカノール、及びオクチルドデカノール。

【0062】

4) 5 ~ 100 の炭素原子を有する炭化水素ベース油から選択されてよい、直鎖状又は分枝状、揮発性又は非揮発性で、合成又は鉱物性由来の炭化水素ベース油、特にワセリン、ポリデセン類、水素化ポリイソブテン類、例えばパーリーム(Parleam)、スクワラン、及びベルヒドロスクワレン、及びそれらの混合物。

40

特に、直鎖状、分枝状及び/又は環状の $C_5 - C_{48}$ アルカン類、好ましくは分枝状の $C_8 - C_{16}$ アルカン類、例えば石油由来の $C_8 - C_{16}$ イソアルカン類(イソパラフィンとしても公知)；特にデカン、ヘプタン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、及びシクロヘキサン；さらにイソドデカン、イソデカン、及びイソヘキサデカン、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0063】

5) 揮発性又は非揮発性のシリコーン油；

挙げることのできる揮発性シリコーン油には、揮発性で、直鎖状又は環状のシリコーン油、特に8センチストーク未満の粘度を有するもの、中でも2 ~ 10のケイ素原子を有す

50

るものであり、これらのシリコーン類は、場合によっては 1 ~ 22 の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基を有していてもよく；特に、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタメチルヘキシルトリシロキサン、ヘプタメチルオクチルトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、及びメチルヘキシルジメチルシロキサン、及びそれらの混合物が含まれる。

本発明で使用され得る非揮発性のシリコーン油は、ポリジメチルシロキサン類(P D M S)、シリコーン鎖の末端及び / 又はペンダントして、アルキル又はアルコキシ基を有し、これらの基がそれぞれ 2 ~ 24 の炭素原子を有するポリジメチルシロキサン類、フェニルシリコーン類、例えばフェニルトリメチコーン類、フェニルジメチコーン類、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン類、ジフェニルジメチコーン類、ジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン類、及び 2-フェニルエチルトリメチルシロキシシリカー

10

【0064】

好ましい一実施態様において、揮発性油、特に炭素ベース油は、単独で又は混合物として、組成物の全重量に対して 30 重量% ~ 80 重量%、特に 35 重量% ~ 75 重量%、さらには 40 重量% ~ 70 重量%の量で、組成物に存在している。

【0065】

液状脂肪相は、単独で又は混合物として：

20

- フルオロ油、例えばペルフルオロポリエーテル、ペルフルオロアルカン類、例えばペルフルオロデカリン、ペルフルオロアダマンタン類、ペルフルオロアルキルホスファート類のモノエステル、ジエステル及びトリエステル、及びフルオロエステル油；

- 動物由来の油；

- $C_6 - C_{40}$ 、特に $C_{10} - C_{40}$ エーテル；室温で液状のプロピ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タート、又はジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル；

- $C_8 - C_{32}$ 脂肪酸、例えばオレイン酸、リノール酸又はリノレン酸、及びそれらの混合物；

- 6 ~ 30 の炭素原子、特に 8 ~ 28 の炭素原子、好ましくは 10 ~ 24 の炭素原子、及び O 及び N から選択される 4 つのヘテロ原子を有するアミド及び / 又はエステルから選択される 2 つの官能基を有する二官能性油で；アミド及びエステル官能基が、好ましくは鎖中に存在するもの；

30

- 室温(25)で液状のケトン類、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、又はアセトン；

- 室温で液状のアルデヒド類、例えばベンズアルデヒド及びアセトアルデヒド；

から選択され得る、付加的な油及び / 又は溶媒をさらに含有していてもよい。

液状脂肪相は、組成物の全重量に対して 5 重量% ~ 90 重量%、特に 10 重量% ~ 75 重量%、特に 15 重量% ~ 60 重量%、さらには 25 重量% ~ 55 重量%であってよい。

【0066】

40

本発明の組成物は、一又は複数の生理学的に許容可能な有機溶媒をさらに含有してよい。

これらの溶媒は、組成物の全重量に対して 0.1 重量% ~ 90 重量%、好ましくは 0.5 重量% ~ 85 重量%、より好ましくは 10 重量% ~ 80 重量%、さらに好ましくは 30 重量% ~ 50 重量%の範囲の含有量で一般的に存在してよい。

【0067】

上述した親水性有機溶媒の他に、特に室温で液状のケトン類、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、及びアセトン；室温で液状のプロピ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タート、及びジプロ

50

ピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル；短鎖エステル(全体で3～8の炭素原子を有する)、例えば酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、*n*-ブチルアセタート、又は酢酸イソペンチル；25で液状のエーテル、例えばジエチルエーテル、ジメチルエーテル、又はジクロロジエチルエーテル；25で液状のアルカン類、例えばデカン、ヘプタン、ドデカン、イソドデカン、又はシクロヘキサン；25で液状の環状の芳香族化合物、例えばトルエン及びキシレン；25で液状のアルデヒド類、例えばベンズアルデヒド及びアセトアルデヒド、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0068】

また組成物は、室温で固体状の脂肪物質、例えばロウ、ペースト状の脂肪物質及びガム類、及びそれらの混合物をさらに含有していてもよい。それらは、動物性、植物性、鉱物性又は合成由来であってよい。

10

【0069】

本発明の目的において、「ロウ」なる用語は、25以上で、120までであってよい融点を有し、可逆的な固体/液体状態変化を受け、室温(25)で固体状の脂質親和性化合物を意味する。ロウを液体状態に(融解)させることで、存在し得る油と混和させ、顕微鏡的に均一な混合物を形成させることができるが、混合物の温度を室温まで戻すことにより、ロウは混合物の油において再結晶化する。ロウの融点は、示差走査熱量計(DSC)、例えばメトラ社(Mettler)からDSC30の名称で販売されている熱量計を使用して測定することができる。ロウは、炭化水素ベース、フルオロ及び/又はシリコンロウであってよく、また植物、鉱物、動物及び/又は合成由来のものであってよい。特に、ロウは30を超える、好ましくは45を超える融点を有する。本発明の組成物に使用可能なロウとしては、ミツロウ、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、パラフィンロウ、マイクロクリスタリンワックス、セレシン又はオゾケライト；合成ロウ、例えばポリエチレンロウ又はフィッシャー-トロプシュロウ、及びシリコンロウ、例えばアルキル又はアルコキシジメチコン類で、16～45の炭素原子を有するものを挙げることができる。

20

【0070】

ガム類は、一般的に、高分子量のポリジメチルシロキサン類(PDMS)又はセルロースガム又は多糖類であり、ペースト状脂肪物質は、一般的に炭化水素ベース化合物、例えばラノリン類とその誘導体又はPDMSである。

【0071】

30

「ペースト状脂肪物質」なる用語は、液状フラクションと固体状フラクションを含有する粘性のある生成物を意味する。特に、20～55の範囲の融点、及び/又はコントラヴス(Contraves)TV又はレオマット(Rheomat)80粘度計で測定されて、40で0.1～40Pa.s(1～400ポアズ)の範囲の粘度を有する脂肪物質を意図する。当業者であれば、テストされるペースト状化合物の粘度測定が実施可能であるように、自身の一般的知識に基づき、スピンドルMS-r3及びMS-r4から、粘度測定のためのスピンドルを選択するであろう。本発明において融点値は、5又は10/分の温度上昇を伴う、示差走査熱量測定法により測定される融解ピークに相当する。好ましくは、これらの脂肪物質は、炭化水素ベース化合物(主として炭素と水素原子、場合によってはエステル基を有するもの)、場合によっては重合型のものであり；また、それらは、シリコン及び/又はフルオロ化合物から選択可能で；さらに、それらは炭化水素ベース及び/又はシリコン及び/又はフルオロ化合物の混合物の形態であってもよい。種々のペースト状脂肪物質の混合物のケースにおいては、ペースト状の炭化水素ベース化合物が、好ましくは主要割合で使用される。本発明の組成物に使用され得るペースト状の化合物としては、ラノリン類及びラノリン誘導体、例えばアセチル化ラノリン又はオキシプロピレン化ラノリン又はラノリン酸イソプロピル；脂肪酸又は脂肪アルコールのエステル、特に20～65の炭素原子を有するもの、例えばトリイソステアリル又はセチルシトラート；プロピオン酸アラキジル；ラウリン酸ポリビニル；コレステロールエステル、例えば植物由来のトリグリセリド類、特に水素化植物性油、粘度のあるポリエステル、例えばポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)、及びそれらの混合物を挙げることができる。植物由来のトリグリセリド類

40

50

としては、硬化ヒマシ油誘導体を使用することができる。また、ペースト状のシリコーン脂肪物質、例えばステアリルジメチコン類等の、8～24の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ型のペンダント鎖を有するポリジメチルシロキサン類(PDMS)を挙げることができる。

【0072】

固体状物質の種類と量は、求められる機械的特性とテクスチャーによる。指針として、組成物は、組成物の全重量に対して0.1重量%～50重量%、好ましくは1重量%～30重量%の口ウを含有してよい。

【0073】

組成物は、水、又は水と一又は複数の親水性の有機溶媒、例えばアルコール、特に2～5の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の低級モノアルコール、例えばエタノール、イソプロパノール又はn-プロパノール；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、又はペンチレングリコール；ポリエチレングリコール、又は親水性のC₂エーテルとC₂-C₄アルデヒド類との混合物を含む親水性媒体を含有してよい。水、又は水と親水性の有機溶媒との混合物は、組成物の全重量に対して10重量%～80重量%の含有量で、本発明の組成物に存在してよい。また、組成物は無水であってもよい。

10

【0074】

本発明の組成物は、粉状化合物、例えば顔料、フィラー、真珠母及びグリターフレーク、及び/又は脂溶性又は水溶性染料から選択される、一又は複数の染料をさらに含有してよい。

20

染料、特に粉状染料は、組成物の重量に対して0.01重量%～50重量%、好ましくは0.1重量%～40重量%、さらには1重量%～30重量%の含有量で、組成物に存在してよい。

【0075】

「顔料」なる用語は、組成物を着色させることを意図しており、生理学的な媒体に不溶な、白色又は有色で、任意の形状の無機又は有機粒子を意味すると理解されるべきである。

「真珠母」なる用語は、特にある種の軟体動物により貝殻の内部に生成されるか、又は合成された、任意の形状をした真珠光沢のある粒子を意味すると理解されるべきである。

30

【0076】

顔料は、白色又は有色で、無機及び/又は有機の干渉顔料又は非干渉顔料であってよい。無機顔料としては、表面処理されていてもよい二酸化チタン、酸化ジルコニウム又は酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化鉄又は酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリンブルー、クロム水和物、及びフェリックブルーを挙げることができる。有機顔料としては、カーボンブラック、D&C型の顔料、及びアルミニウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、又はコチニールカルミンをベースとしたレーキ類を挙げることができる。

【0077】

真珠光沢顔料は、白色の真珠光沢顔料、例えば、チタン又はオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ、有色の真珠光沢顔料、例えば、酸化鉄で被覆されたチタンマイカ、特にフェリックブルー又は酸化クロムで被覆されたチタンマイカ、上述したタイプの有機顔料で被覆されたチタンマイカ、及びオキシ塩化ビスマスをベースとした真珠光沢顔料から選択されてよい。

40

【0078】

フィラーは、無機又は有機で、ラメラ状又は球状であってよい。タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ナイロンパウダー、ポリ- α -アラニンパウダー、及びポリエチレンパウダー、テフロン(登録商標)、ラウロイルリジン、スターチ、窒化ホウ素、テトラフルオロエチレンポリマーパウダー、中空のミクロスフィア、例えばエクспанセル(Expancel)(ノーベルインダストリー社(Nobel Industrie))、ポリトラップ(ダウ・コーニング社(Dow Corning))、及びシリコーン樹脂のマイクロビーズ(例えば、東芝(Toshiba)のトスパール(

50

Tospearl)、及びシリコーン樹脂のマイクロビーズ(例えば、東芝のトスパール)、沈降性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、中空シリカのミクロスフィア(マプレコス社(Maprecos)のシリカビーズ)、ガラス又はセラミックのマイクロカプセル、8～22の炭素原子、好ましくは12～18の炭素原子を有する有機カルボン酸から誘導される金属石鹸、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、ラウリン酸亜鉛又はミリスチン酸マグネシウムを挙げることができる。

【0079】

脂溶性染料は、例えばスーダンレッド、DCレッド17、DCグリーン6、 β -カロチン、大豆油、スーダンブラウン、DCイエロー11、DCバイオレット2、DCオレンジ5、又はキノリンイエローである。それらは組成物の重量に対して、0.01重量%～20重量%、好ましくは0.1重量%～6重量%であってよい。

10

水溶性染料は、例えばビート根汁又はメチレンブルーであり、組成物の全重量に対して0.01重量%～6重量%であってよい。

【0080】

また本発明の組成物は、組成物の全重量に対して、特に0.01重量%～50重量%の範囲、好ましくは0.02重量%～30重量%の範囲の含有量で、一又は複数のフィラーをさらに含有してよい。「フィラー」なる用語は、組成物にボリューム又は堅さを付与し、及び/又はメイクアップ結果に、柔軟性、マット効果及び均一性を付与することを意図した、無色又は白色、無機又は合成で、ラメラ状又は非ラメラ粒子を意味すると理解されるべきである。フィラーは、血漿板形、球形又は長形等の任意の形態の無機物又は有機物であってよい。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、ポリ-L-アラニンパウダー及び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))のパウダー、ラウロイルリジン、スターチ、窒化ホウ素、中空ポリマーのミクロスフィア、例えばエクспанセル(登録商標)(ノーベルインダストリー社)、アクリル酸コポリマー(ダウ・コーニング社のポリトラップ(登録商標))、及びシリコーン樹脂のマイクロビーズ(例えば、東芝のトスパール(登録商標))、及びシリコーン樹脂のマイクロビーズ(例えば、東芝のトスパール)、エラストマー性ポリオルガノシロキサン粒子、沈降性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、中空シリカミクロスフィア(マプレコス社のシリカビーズ(登録商標))、ガラス又はセラミックのマイクロカプセル、8～22の炭素原子、好ましくは12～18の炭素原子を有する有機カルボン酸から誘導される金属石鹸、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム又はステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛、又はミリスチン酸マグネシウムを挙げることができる。

20

30

【0081】

また組成物は、付加的なポリマー、例えば皮膜形成ポリマーをさらに含有してよい。本発明において「皮膜形成ポリマー」なる用語は、それ自体で、又は皮膜形成補助剤の存在下で、担体、特にケラチン物質に付着する連続した皮膜を形成可能なポリマーを意味する。本発明の組成物に使用され得る皮膜形成ポリマーとしては、フリーラジカルタイプ又は重縮合タイプの合成ポリマー、天然由来のポリマー、及びそれらの混合物、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、ポリ尿素、及びセルロースベースポリマー、例えばニトロセルロースを挙げることができる。

40

【0082】

本発明の組成物は、化粧品に一般的に使用されている成分、例えばビタミン類、増粘剤、ゲル化剤、微量元素、柔軟剤、金属イオン封鎖剤、香料、酸性化又は塩基性化剤、防腐剤、サンスクリーン剤、界面活性剤、酸化防止剤、抜毛防止剤、抗フケ剤、噴霧剤、セラミド類、又は皮膜形成補助剤、又はそれらの混合物をさらに含有してよい。

言うまでもなく、当業者であれば、考えられる添加により本発明の組成物の有利な特性が悪影響を受けないか又は実質的に受けないように留意して、これ又はこれらの任意の付加的な化合物(類)及び/又はそれらの量を選択するであろう。

50

【 0 0 8 3 】

本発明の組成物は、懸濁液、分散液、特に小胞体により水に油が分散したもの；場合によっては増粘又はゲル化していてもよい水性又は油性の溶液：水中油型、油中水型又は多相エマルション；ゲル又はムース；油性又は乳化したゲル；小胞体、特に脂質小胞体の分散液；2相又は多相ローション；スプレー；ルース、コンパクト又は成形パウダー；無水ペーストの形態とされてよい。この組成物は、ローション、クリーム、膏薬、柔軟なペースト、軟膏、ムース、成形又は鑄型の固形物、特に棒状又は皿状の形態のもの、又は圧密された固形物の外観を有するものであってよい。

当業者であれば、自身の一般的な知識に基づき、第1に使用される成分の性質、特に担体におけるそれらの溶解度、第2に組成物の意図される用途を配慮し、適切な生薬形態、及びその調製方法を選択可能であろう。

10

【 0 0 8 4 】

本発明の化粧品用組成物は、体又は顔の皮膚、唇、爪、睫毛、眉毛及び／又は毛髪の手入れ及び／又はメイクアップのための製品、抗日光又は自己サンタンのための製品、又は毛髪の手入れ、トリートメント、成形、メイクアップ又は着色のためのヘアケア製品の形態であってよい。

例えば、メイクアップ用組成物、特に肌色を整える製品、例えばファンデーション、メイクアップルージュ又はアイシャドウ；唇用の製品、例えばリップスティック、リップグロス又は唇の手入れ用の製品；コンシーラ製品；ほほ紅、マスカラ又はアイライナー；睫毛のメイクアップ製品、唇用ペンシル又は眼用ペンシル；爪用の製品、例えばネイルラッカー又はネイルケア製品；体用のメイクアップ製品；毛髪用のメイクアップ製品（毛髪用のラッカー又はマスカラ）の形態であってもよい。

20

【 0 0 8 5 】

さらに、顔、首、手又は体の皮膚の保護用又は手入れ用組成物、特に抗シワ用組成物、保湿用又は医療用組成物；抗日光又は人工的にサンタン状態にするための（自己サンタン）組成物の形態であってもよい。

またさらに、ヘアケア製品、特に毛髪の染色のためのもの、ヘアスタイルの保持、毛髪の成形、手入れ、トリートメント又はクレンジングのためのもの、例えばシャンプー、ヘアコンディショナー、ヘアセット用のゲル又はローション、ブロー乾燥用ローション、又は固定用及びスタイリング用組成物、例えばラッカー又はスプレーの形態であってもよい。

30

好ましくは、本発明の化粧品用組成物は、メイクアップ製品、特にリップスティック、リップグロス、マスカラ、ネイルラッカー、又はファンデーション、又は手入れ用の製品、例えば顔の手入れ用のクリーム、又は抗日光製品の形態をしている。

【 0 0 8 6 】

本発明の主題は、上述した化粧品用組成物を、顔又は体の皮膚、唇、爪、毛髪、睫毛及び／又は眉毛等のケラチン物質に適用することを含む、該ケラチン物質の美容処理方法、特にメイクアップ又は手入れ方法にある。

この方法により、特に皮膚、睫毛、爪、毛髪及び／又は唇をメイクアップすることが可能となる。

40

本発明を以下の実施例により、さらに詳細に例証する。

【 実施例 】

【 0 0 8 7 】

ポリマーの乾燥付着物における、光沢計を用いて測定された光沢度

光沢度は、以下の方法を介した従来からの方法において、光沢計を使用して測定されてよい。

スプレッターを使用し、イソドデカンに50%溶液としての、テストされるポリマーの50 µm厚のコートを、参照フォーム1Aペノパック(Form 1A Penopac)のレネタ(Leneta)ブランドのコントラストカード上に展伸する。コートは、カードの少なくとも黒色背景を被覆する。付着物を放置し、25 °Cの温度で24時間乾燥させ、ついで20 °Cでの光沢

50

度を Dr L a n g e ブランド、R e f 0 3 光沢計を使用し、黒色背景上で測定する。予め、60°での光沢度も測定しておく。

【0088】

粘着性の測定によるオリブ油に対する耐性

これは、乾燥ポリマーの皮膜上に配された1滴のオリブ油を用いて測定される。

イソドデカンに20重量%のブロックポリマーが入った溶液からポリマー皮膜を調製する；0.5mlを2.5×7.5cmのガラスプレート上に展伸し、放置して室温(25)で24時間乾燥させる。次に、1mlのオリブ油を皮膜上に展伸する。

所望の時間(2時間)後、過剰の油を皮膜から拭き取り、感触により、粘着性を評価する。

。

+ 等級は、指で短時間圧した(約1秒)後、粘着性が知覚される場合に付与される。

- 等級は、指で短時間圧した後、粘着性が検出されない場合に付与される。

【0089】

粘着性はオリブ油に対するポリマーの敏感度を表す。粘着性が大きければ大きい程、ポリマーは油に対して敏感であり、よって、付着物は、例えば食事中(食用油の存在下)又は皮脂により容易に損なわれるであろう。これにより、皮膚上でのポリマーの保持力は乏しいという結果になる。またこのことで快適性は低減するという結果となり：皮膜が粘着質であればある程、帯着に対し、組成物の快適性は低下する。

【0090】

脆性の測定

スプレッターを使用し、イソドデカンに50%溶液としての、ポリマーの50μm厚のコートを、参照フォーム1Aペノパックのレネタブランドのコントラストカード上に展伸する。コートは、カードの少なくとも黒色背景を被覆する。付着物を放置し、25の温度で24時間乾燥させる。カードを曲げ、クラックの形成を観察する。

+++ 等級は、皮膜が非常に脆く、カードから小片となり剥離し、カードを曲げなくても、皮膜にひびが入ることを意味する。

+ 等級は、皮膜が僅かに脆く、数個のみのクラックが生じ、皮膜は粘着したままであることを意味する。

【0091】

ポリマーの粘度を測定する方法

ブロックポリマーの25の粘度を、ブルックフィールドDV-I+型のシリンダー形粘度計を使用して測定する。

【0092】

ポリマーを合成するための一般的方法

1 / 比較例ポリ(アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル/アクリル酸イソブチル/アクリル酸)の合成

300gのイソドデカンを用いた1リットルの反応器に配し、ついで1時間以内に、温度を室温(25)から90まで上昇させる。105gのメタクリル酸イソボルニル、105gのアクリル酸イソボルニル、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(アクゾ・ノーベル社(Akzo Nobel)のトリゴノックス(Trigon ox)(登録商標))を、90で、1時間30分以上かけて添加する。

ついで、75gのアクリル酸イソブチル、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、まだ90で30分以上かけて、先の混合物に添加する。混合物を90で3時間保持し、ついで冷却する。

。

イソドデカンに50%のポリマー固形物含有量の溶液を得る。ポリマーは、128のTgを有するポリ(アクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル)の第1のブロック、-9のTgを有するポリ(アクリル酸イソブチル/アクリル酸)の第2のブロック、及びアクリル酸イソボルニル/メタクリル酸イソボルニル/アクリル酸イソブチル/アクリル酸の統計的ポリマーである中間ブロックを含有する。これらは、フォックスの方式に

10

20

30

40

50

より算出された理論的 T_g 値である。

イソドデカンに 50 重量 % のポリマーを含有する溶液は、25 で 30000 cps の粘度を有する。

【0093】

2 / 本発明のポリマーの合成

モノマーの量を本発明のポリマーの合成に適合させ、上述した手順に従い実施する。

【0094】

実施例 1 ないし 6

上述した一般的手順に従い、次のポリマーを調製する(重量%)：

	$T_g > 20^\circ\text{C}$ のブロック		$T_g \leq 20^\circ\text{C}$ のブロック			
	アクリル酸イソボルニル	メタクリル酸イソボルニル	アクリル酸イソブチル	アクリル酸	MPEG 350 *	MPEG 550 *
比較例	35	35	25	5		
実施例 1	35	35	20	5	5	
実施例 2	35	35	20		10	
実施例 3	35	35	15	5	10	
実施例 4	35	35	20	5		5
実施例 5	35	35	10	5		15
実施例 6	35	35		5		25

10

20

* MPEG 350 : モル質量 350 g/mol のメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(コグニス社のビソマー MPEG 350)

** MPEG 550 : モル質量 550 g/mol のメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(コグニス社のビソマー MPEG 550)

【0095】

実施例 7

上述したポリマーの光沢度、粘着性及び脆性を、比較化合物との比較により測定する。

30

	比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3
溶液粘度(25℃)	30000cps	7400cps	7800cps	3750cps
皮膜外観	光沢あり	光沢あり	光沢あり	光沢あり
光沢	20°=79.6 60°=88.7	20°=75.5 60°=88.4	20°=72.4 60°=87	20°=75.7 60°=88.3
粘着性(オリブ油に対する敏感度)	2時間：＋	2時間：－	2時間：－	2時間：－
脆性	+++	++	+	++

40

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
溶液粘度 (25℃)	15600cps	3580cps	3100cps
皮膜外観	光沢あり	光沢あり	光沢あり
光沢	20° =77.3 60° =89.1	20° =80.5 60° =89.7	20° =71.2 60° =88.6
粘着性 (オリブ油に対する敏感度)	2 時間：－	2 時間：－	2 時間：－
脆性	++	++	++

10

【0096】

よって、本発明の皮膜は、比較ポリマーで得られた皮膜よりも、あまり粘着質でなく、脆くもないことが見出された。

さらに、MPEGの存在により、従来技術のポリマーと比較して、粘度が低下したポリマーを得ることができ；これにより、これらのポリマーの使用が容易になる、特に操作性及び組成物への導入が容易になる。

【0097】

実施例 8

イソドデカンに50%の溶液から出発し、50μm厚(「湿った」厚み、すなわち付着した時の溶液の厚み)の皮膜を、レネタカード上に作製する。各皮膜上に1滴の水を展伸し、24時間、接触させて放置する。水滴を拭き取った後、接触面を感触により評価する。

本発明のポリマーの溶液で得られた皮膜について、表面は滑らかで可撓性がある(脆くない)。比較ポリマーの溶液で得られた皮膜について、表面は脆く、滑らかでもない。

【0098】

実施例 9：マスカラ組成物

以下の組成を有するマスカラを調製する：

ロウ(ミツロウ、パラフィンロウ、カルナウバロウ)	17 g	
変性ヘクトライト(ベントーン(Bentone)(登録商標)38V)	5.3 g	30
炭酸プロピレン	1.7 g	
顔料	5 g	
実施例 1 のポリマーの溶液	20 g	
	(すなわち10g DM*)	
イソドデカン	全体を100gにする量	

* DM：乾燥重量

睫毛への適用後、マスカラは非常に満足のいくのと判断される。

マスカラを、実施例 2 ないし 6 のポリマーを用い、同様の方法で調製する。

【0099】

実施例 10：リップスティック

以下のリップスティック組成物(重量%)を調製する：

ポリエチレンロウ	15 %	
実施例 1 のポリマーの溶液	20 %	
	(すなわち10% DM*)	
水素化ポリイソブチレン	26 %	
(日本油脂のパーリウム)		
顔料	8.6 %	
イソドデカン	全体を100%にする量	

得られた組成物は、唇への適用後に、良好な化粧品特性を有する。

リップスティックを、実施例 2 ないし 6 のポリマーを用い、同様の方法で調製する。

50

【 0 1 0 0 】

実施例 1 1 : ファンデーション

以下の化合物を含有するファンデーションを調製する :

A 相	セシルジメチコンコポリオール	3 g	
	(ゴールドシュミット社(Goldschmidt)のアビル(Abil) E M 9 0)		
	イソステアリルジグリセリルスクシナート	0 . 6 g	
	(コンディア社(Condea)のイムウィトー(Imwitor) 7 8 0 K)		
	イソドデカン	1 8 . 5 g	
	顔料	1 0 g	
	実施例 1 のポリマーの溶液	1 6 g	10
	(すなわち 8 g D M)		
	ポリアミドポリマー(ナイロン- 1 2)	8 g	
B 相	水	全体を 1 0 0 g にする量	
	硫酸マグネシウム	0 . 7 g	
	防腐剤	適量	
C 相	水	2 g	
	防腐剤	適量	

得られた組成物は良好な化粧品特性を有する。

ファンデーションを、実施例 2 ないし 6 のポリマーを用い、同様の方法で調製する。

【 0 1 0 1 】

実施例 1 2 : コンパクトパウダー

以下の組成を有するコンパクトパウダーを調製する :

組成物 A :			
- タルク	3 0 g		
- オキシ塩化ビスマス	1 0 g		
- ステアリン酸亜鉛	4 g		
- ナイロンパウダー	2 0 g		
- 実施例 1 のポリマーの溶液	5 g		
	(すなわち 2 . 5 g D M)		
組成物 B :			30
- 酸化鉄	2 g		
- 液状ワセリン	6 g		

パウダーは、以下の方法により得られる : 組成物 A を、ケンウッド(Kenwood)型のミルにおいて、低速で約 5 分間挽き、組成物 B を添加し、混合物を同じ速度で約 2 分間、ついで、高速で約 3 分間挽く。ついで、調製物を 0 . 1 6 mm のふるいでふるい分け、この混合物を皿に圧密する。

良好な化粧品特性を有するコンパクトパウダーが得られる。

パウダーを、実施例 2 ないし 6 のポリマーを用い、同様の方法で調製する。

【 0 1 0 2 】

実施例 1 3 : 顔用ゲル

以下の組成物を調製する :

- ワセリン(ロウ)	5 g		
- 変性ヘクトライト(クレイ)	0 . 1 5 g		
- オゾケライト(ロウ)	5 g		
- オキシエチレン化(4 0 E O)ヘプタオレイン酸ソルビタン	5 g		
- 実施例 1 のポリマーの溶液	5 0 g		
	(すなわち 2 5 g D M)		
- パルミチン酸イソプロピル	全体を 1 0 0 g にする量		
良好な化粧品特性を有するゲルが得られる。			
顔用ゲルを、実施例 2 ないし 6 のポリマーを用い、同様の方法で調製する。			50

【 0 1 0 3 】

実施例 1 4 : 手入れ用油

以下の組成物を調製する：

- 実施例 1 のポリマーの溶液

5 0 g
(すなわち 2 5 g D M)

- 大豆油

1 5 g

- ホホバ油

全体を 1 0 0 g にする量

体又は顔に適用可能な手入れ用油が得られる。

手入れ用油を、実施例 2 ないし 6 のポリマーを用い、同様の方法で調製する。

【 0 1 0 4 】

実施例 1 5 : リップグロス

以下の組成を有するグロスを調製する：

- ポリブテン

3 4 %

- イソノナン酸イソノニル

4 %

- オクチルドデカノール

1 0 %

- シリカ(エアロシル(Aerosil) R 9 7 2)

5 %

- 実施例 1 のポリマーの溶液

2 8 %

(すなわち 1 4 g D M)

- トリメリト酸トリデシル

全体を 1 0 0 g にする量

グロスを、実施例 2 ないし 6 のポリマーを用い、同様の方法で調製する。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

A 6 1 K	8/73	(2006.01)	A 6 1 K	8/73
A 6 1 K	8/67	(2006.01)	A 6 1 K	8/67
A 6 1 K	8/42	(2006.01)	A 6 1 K	8/42
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00
A 6 1 Q	1/04	(2006.01)	A 6 1 Q	1/04
A 6 1 Q	3/02	(2006.01)	A 6 1 Q	3/02
A 6 1 Q	1/10	(2006.01)	A 6 1 Q	1/10
A 6 1 Q	5/12	(2006.01)	A 6 1 Q	5/12
A 6 1 Q	1/02	(2006.01)	A 6 1 Q	1/02
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q	17/04
A 6 1 Q	19/04	(2006.01)	A 6 1 Q	19/04
A 6 1 Q	5/06	(2006.01)	A 6 1 Q	5/06
A 6 1 Q	1/06	(2006.01)	A 6 1 Q	1/06
A 6 1 Q	1/12	(2006.01)	A 6 1 Q	1/12

F ターム(参考) 4C083 AA081 AA082 AA121 AA122 AA161 AB172 AB212 AB232 AB362 AB432
 AB442 AC011 AC012 AC072 AC242 AC332 AC352 AC372 AC422 AC442
 AC641 AC811 AD022 AD072 AD091 AD092 AD151 AD162 AD351 AD611
 BB01 BB21 BB41 BB42 BB43 BB45 BB46 BB47 BB48 BB49
 BB55 CC02 CC03 CC11 CC12 CC13 CC14 CC19 CC28 CC32
 CC33 CC36 CC37 DD11 DD17 DD21 DD22 DD23 DD27 DD28
 DD31 DD39 DD41 EE06 EE07 EE12 EE17 EE22 EE23 EE26
 EE28 EE29 FF01
 4J100 AJ02Q AL03P AL08R BA03R BA05R BA08R BC43R CA01 CA04 CA05
 DA01 DA25 JA61

【 外国語明細書 】

2010059403000001.pdf

2010059403000002.pdf

2010059403000003.pdf